

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 9月30日
Date of Application:

出願番号 特願2003-341403
Application Number:

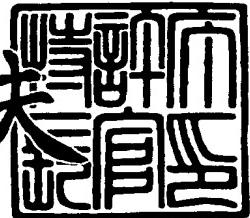
[ST. 10/C] : [JP2003-341403]

出願人 三菱電機株式会社
Applicant(s):

2003年10月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 545595JP02
【提出日】 平成15年 9月30日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G01B 13/11
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
 【氏名】 田畠 要一郎
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
 【氏名】 中谷 元
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
 【氏名】 葛本 昌樹
【特許出願人】
 【識別番号】 000006013
 【氏名又は名称】 三菱電機株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100073759
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大岩 増雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100093562
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 児玉 俊英
【選任した代理人】
 【識別番号】 100088199
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 竹中 岳生
【選任した代理人】
 【識別番号】 100094916
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 村上 啓吾
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-131204
 【出願日】 平成15年 5月 9日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 035264
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0012607

【書類名】特許請求の範囲**【請求項1】**

放電により酸素ガスに所定の処理を施してオゾンを発生させるオゾン発生装置において、上記酸素ガスを第1原料ガスとして供給する第1原料ガス供給手段と、酸化化合物ガスを第2原料ガスとして供給する第2原料ガス供給手段とを有し、上記酸素ガスと上記酸化化合物ガスの存在の上で、放電によって励起され発生する励起光により、上記酸化化合物ガスを解離、又は上記酸化化合物ガスが励起されることによる上記酸素ガスの解離促進作用によって、オゾンを生成するようにしたことを特徴とするオゾン発生装置。

【請求項2】

上記酸化化合物ガスは、二酸化窒素であり、上記二酸化窒素を上記酸素ガスに対して0.0002 ppm～数十ppm含有させることを特徴とする請求項1記載のオゾン発生装置。

【請求項3】

放電により酸素ガスに所定の処理を施してオゾンを発生させるオゾン発生装置において、上記酸素ガスを第1原料ガスとして供給する第1原料ガス供給手段と、二酸化窒素ガスを第2原料ガスとして供給する第2原料ガス供給手段とを有し、上記酸素ガスと上記二酸化窒素ガスの存在の上で、放電によって励起し、オゾンを生成するようにしたことを特徴とするオゾン発生装置。

【請求項4】

第1の電極と、上記第1の電極に対向し放電領域を形成する第2の電極とを設けると共に、酸素ガスを第1原料ガスとして供給する第1原料ガス供給手段と、酸化化合物ガスであるか又は酸化化合物ガスを生成できる第2原料ガスを供給する第2原料ガス供給手段と、放電によって励起され発生する励起光により、上記酸化化合物ガスを解離、又は上記酸化化合物ガスが励起されることによって上記酸素ガスを解離促進する第3原料ガスを供給する第3原料ガス供給手段とを有し、上記第1の電極と上記第2の電極との間に電源から交流電圧を印加し上記放電領域に放電電力を注入して、上記放電領域のギャップ間に放電を生じさせた空間に、上記第1～第3原料ガス供給手段による原料ガスを、所定の流量供給し、オゾンガスを発生させるようにしたオゾン発生装置。

【請求項5】

上記第1原料ガスである酸素ガス、上記第2原料ガス、上記第3原料ガスと上記放電によって、

- i) 酸化化合物ガスが存在すると共に、
- ii) 上記放電による上記第3原料ガスのガス原子又は分子の励起によって、励起光を生起し、
- iii) 上記酸化化合物ガスと上記励起光との化学反応、又は酸化化合物ガスの光触媒反応で、酸素原子が生成され、
- iv) 上記第1原料ガスである酸素ガスとの結合作用でオゾンを生成するようにしたことを特徴とする請求項4記載のオゾン発生装置。

【請求項6】

第1の電極と、上記第1の電極に対向し放電領域を形成する第2の電極とを設けると共に、

酸素ガスを第1原料ガスとして供給する第1原料ガス供給手段と、二酸化窒素、一酸化窒素、窒素、二酸化炭酸、及び一酸化炭素のいずれかである第2原料ガスを供給する第2原料ガス供給手段と、

希ガス、一酸化窒素、二酸化窒素、及び二酸化炭素のいずれかである第3原料ガスを供給する第3原料ガス供給手段とを有し、

上記第1の電極と上記第2の電極との間に電源から交流電圧を印加し上記放電領域に放電電力を注入して、上記放電領域のギャップ間に放電を生じさせた空間に、上記第1～第3原料ガス供給手段による原料ガスを、所定の流量供給し、オゾンガスを発生させるようにしたオゾン発生装置。

【請求項7】

第1の電極と、上記第1の電極に対向し放電領域を形成する第2の電極とを設けると共に、

酸素ガスを第1原料ガスとして供給する第1原料ガス供給手段と、

上記放電領域の誘電体又は上記電極に設けた特定波長範囲の光を吸収する光触媒物質又は放電により光触媒化する物質と、放電によって励起され発生した励起光により、上記光触媒物質が励起され、上記酸素ガスを解離促進する第3原料ガスを供給する第3原料ガス供給手段とを有し、

上記第1の電極と上記第2の電極との間に電源から交流電圧を印加し上記放電領域に放電電力を注入して、上記放電領域のギャップ間に放電を生じさせた空間に、上記第1と第3原料ガス供給手段による原料ガスを、所定の流量供給し、オゾンガスを発生させるようにしたオゾン発生装置。

【請求項8】

上記第1原料ガスに上記第3原料ガスを添加させたボンベを使用するようにしたことを特徴とする請求項7に記載のオゾン発生装置。

【請求項9】

第1の電極と、上記第1の電極に対向し放電領域を形成する第2の電極とを設けると共に、

酸素ガスを第1原料ガスとして供給する第1原料ガス供給手段と、

上記放電領域の誘電体又は上記電極に設けた特定波長範囲の光を吸収する光触媒物質又は放電により光触媒化する物質と、

酸化化合物ガスであるか又は放電によって酸化化合物ガスを生成できる第2原料ガスを供給する第2原料ガス供給手段と、

放電によって励起され発生した励起光により、上記光触媒物質と上記酸化化合物ガスが励起され、酸素原子を生成する第3原料ガスを供給する第3原料ガス供給手段とを有し、

上記第1の電極と上記第2の電極との間に電源から交流電圧を印加し上記放電領域に放電電力を注入して、上記放電領域のギャップ間に放電を生じさせた空間に、上記第1～第3原料ガス供給手段による原料ガスを、所定の流量供給し、オゾンガスを発生させるようにしたオゾン発生装置。

【請求項10】

上記光触媒物質は、WO₃物質、CrO₂物質、Fe₂O₃物質、TiO₂物質、金属半導体物質、及び強誘電体物質のいずれかである請求項7又は請求項9記載のオゾン発生装置。

【請求項11】

上記光触媒物質は、異なる複数の光触媒物質で形成される請求項7又は請求項9記載のオゾン発生装置。

【請求項12】

上記第2原料ガスは、二酸化窒素、一酸化窒素、窒素、二酸化炭酸、及び一酸化炭素のいずれかであり、上記酸素ガスに対して0.2ppb～数100ppm含有させた請求項4、請求項6、又は請求項9記載のオゾン発生装置。

【請求項13】

上記第3原料ガスは、希ガス、一酸化窒素、二酸化窒素、及び二酸化炭素のいずれかであり、上記酸素ガスに対して数100ppm～50000ppm含有させた請求項4、請求項6、請求項7、又は請求項9記載のオゾン発生装置。

【請求項14】

上記第3原料ガスに上記第2原料ガスを添加させたボンベを使用し、上記第2原料ガス

と上記第3原料ガスを上記第1原料ガスに添加させるようにしたことを特徴とする請求項4，請求項6，又は請求項9記載のオゾン発生装置。

【請求項15】

上記第1原料ガスに上記第2原料ガスと上記第3原料ガスを添加させたボンベを使用するようにしたことを特徴とする請求項4，請求項6，又は請求項9記載のオゾン発生装置。

【請求項16】

請求項1～請求項15のいずれか1項に記載のオゾン発生装置を用いて、オゾンを発生させるようにしたオゾン発生方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】オゾン発生装置およびオゾン発生方法

【技術分野】

【0001】

この発明は、オゾン発生装置およびオゾン発生方法、特に、高圧電極および低圧電極を有し、この間に交流電圧を印加することで放電を生じさせ、オゾンガスを生成するオゾン発生装置およびオゾン発生方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来技術においては、次のように各種技術が展開されている。

特許文献1において、オゾン発生器は、純度99.995%以上の酸素ボンベから所定流量を供給する第1原料供給系、および純度99.99%以上の第2原料ガス（窒素、ヘリウム、アルゴン、又は二酸化炭素）を所定流量供給する第2原料供給系から原料ガスが供給され、電極間に高電圧の交流電圧が印加され、電極間に誘電体を介した無声放電（誘電体バリヤ放電）を発生させ、原料ガスをオゾンガスに変換させている。オゾン濃度の経時低下現象については、原因不明であるが、発生装置で一旦オゾンガスが生成されたものが、高純度酸素では、経時的低下現象が見られ、その経時的低下を抑制する手段として、高純度酸素に窒素ガス等を添加することが有効であるとされている。

【0003】

特許文献2では、オゾン装置の原料ガスである酸素ガスと窒素ガスとの混合割合を1:0.0002(200ppm)から0.0033(3300ppm)に設定することが示されている。また、特許文献2の第2図で、窒素ガスの添加量とオゾン発生装置で得られるオゾン濃度の特性を示しており、十分なオゾン濃度（約100g/m³以上）が得られるための窒素添加量として、混合割合を1:0.0002が設定されている。発生装置からの反応毒である窒素酸化物の発生量を低く抑えるために、混合割合を1:0.0033以下に設定している。窒素添加量が100ppm以下の酸素原料ガスであれば、オゾン濃度が20g/m³(9333ppm)しか得られず、窒素添加率3300ppm時のオゾン濃度120g/m³(56000ppm)に対して1/6以下のオゾン濃度しか得られないことが示されている。また、明細書には窒素ガスの代わりにアルゴンガスを高純度酸素に加えたが、アルゴン混合率に依存せず20g/m³(9333ppm)程度のオゾン濃度しか得られず、アルゴンガスによるオゾン濃度を高められる効果がないことが示されている。

【0004】

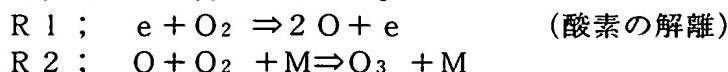
また、特許文献3において、オゾン発生装置には、TiO₂膜を誘電体の放電面に形成したものがある。高純度窒素ガスの添加の代わりに発生器内の誘電体の放電面に金属元素比率が10wt%以上のチタン酸化物をコーティングしている。この装置で原料ガスを供給し、オゾンガスを生成すると、TiO₂の光触媒作用でオゾン濃度の経時的低下が防止できることが示されている。高純度酸素に窒素ガスを添加してオゾンを安定に発生させる場合は、無声放電で、反応毒である窒素酸化物(NOX)がオゾンガスの副生物として生成されるが、その生成を阻止する手段として、チタン酸化物をコーティングすることによる有効性が指摘されている。

【0005】

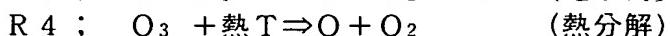
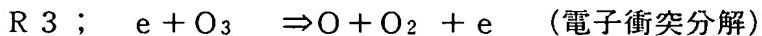
さらに、特許文献4において、最大オゾン濃度1.80g/m³が得られるオゾン装置では、経時的オゾン濃度低下を抑制するために、窒素添加量を0.01%～0.5%にすることが提案されている。

【0006】

従来技術において、無声放電によってオゾンガスを生成するメカニズムは、下記の反応式で生成されると言われている。



(酸素原子と酸素物質による三体衝突に基づくオゾン生成)



なお、N[·]はNと異なるものであることを示す。

【0007】

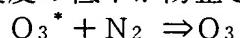
オゾンガスの生成は、R₁の酸素分子から酸素原子に解離し、R₂の酸素原子と酸素物質による三体衝突に基づくオゾン生成である。

生成したオゾンの分解はR₃の電子衝突分解、R₄の熱分解、R₅の不純物によるオゾンの分解等が考えられる。

発生器から取り出せるオゾンガスは上記のR₁～R₅の反応式のバランス状態でオゾンガスが得られる。つまり、下記の式でオゾンガスが取り出せる。

$$\text{取り出せるオゾン} = (R_1 * R_2) - (R_3 + R_4 + R_5 + \dots)$$

また、先行技術では上記高純度酸素の場合、上記のオゾン生成機構で生成したオゾンは運転していると、経時的にオゾン濃度が低下するため、原料ガスに窒素ガスを添加もしくは放電電極面に光触媒であるTiO₂を塗布することで下記の反応が生じ、経時にオゾン濃度の低下が防止されるとされている。



【0008】

【特許文献1】特公平6-21010号公報（第1～4頁、第1図）

【特許文献2】特許第2641956号公報（第1～4頁、第2～3図）

【特許文献3】特開平11-21110号公報

【特許文献4】特許第2587860号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

特許文献1、特許文献2と特許文献3では、オゾン濃度が比較的低い濃度略120g/m³でのオゾン濃度を安定に得るためのものになっている。

また、特許文献4では、略180g/m³以下でのオゾン濃度を安定に得るためのものになっている。

なお、それぞれの先行技術においては、下記のような異なった事象が明記されている。

特許文献1では、窒素ガス添加以外のガスとしてヘリウム、アルゴン、又は二酸化炭素のガスも効果があると提示されているが、特許文献2では、高純度酸素の場合、アルゴンガスでは効果がないことが示されている。

特許文献1では、第2原料ガスの添加量を10000ppm～100000ppmとしているが、特許文献2のものでは、200ppm～3300ppmと異なっている。

特許文献1では、高純度酸素では1時間程度の運転で濃度低下しているのに対して、特許文献3のものでは、7時間程度の運転後の濃度低下と異なっている。

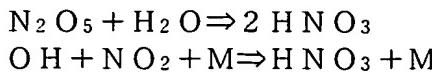
【0010】

以上のように、装置で発生したオゾンを窒素ガス等を添加することで、オゾン濃度の経時的低下を抑制する従来技術は、条件によって結果と効果においてバラツキがあり、上記特許文献1、特許文献2と特許文献3について実験的に確かめたが、特許文献1と特許文献3については実証出来なく、窒素以外の希ガス（ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等）単独の添加では効果がないことが判明した。

特許文献1および特許文献4においては、いずれもオゾン濃度低下は経時的な低下しているが、一旦低下すると、元のオゾン濃度に戻らないことが記載されている。元のオゾン濃度に戻らないということは経時的な低下とは判断出来なく、窒素の添加の役目は不明であった。

【0011】

さらに、窒素添加率が略0.15% (1500 ppm) 以上を添加すると、無声放電によってオゾンガス以外に N_2O_5 , N_2O の NO_x 副生ガスが多量に生成されることが判明した。



また、多量の NO_x 副生物が生成されると、 NO_x ガス成分と原料ガス中に含まれる水分との反応により硝酸 (HNO_3) クラスタ (蒸気) が生成され、酸素、オゾンガスとともに微量の NO_x ガス、硝酸クラスタが混合した状態でオゾン化ガスが取り出される。この微量の硝酸クラスタ量が数百 ppm 以上含まれると、オゾンガス出口配管であるステンレス配管の内面を硝酸によって酸化クロム等の錆びが析出され、クリーンオゾンガスに金属不純物が混入し、半導体製造装置用反応ガスとして金属不純物が半導体の製造に悪影響をおよぼすとともに、生成した微量の硝酸クラスタが半導体製造装置の「オゾンによるシリコン酸化膜のエッチャリング処理」や「ウェハー等のオゾン水洗浄」に反応毒として悪影響をもたらす問題点があった。

【0012】

先行技術でのオゾン装置では、取出すオゾン濃度が低く、200 g/m³ 以上の高濃度を取出すために、窒素添加率を増やす方法もしくはガス流量を下げる方法しかなかった。窒素添加率を増やす方法では上述したように、 NO_x による副生物ガスが増える問題点があった。

また、ガス流量を下げると、オゾン発生量が極端に少なくなり、オゾンを利用する側での生産効率が悪くなるなどの問題点があった。

さらに、最新の「オゾンによる酸化膜のエッチャリング装置」や「ウェハー等のオゾン水洗浄」においては、200 g/m³ 以上の高濃度のオゾン濃度が必要とされ、オゾン発生量的にはユーザ側の生産上の採算ベースで数十 g/h 以上のオゾン容量の持つオゾン装置の要求があり、しかも半導体製造装置においては硝酸等の反応毒物質の少ない装置を必要とされている経緯がある。

【0013】

また、オゾンガスの生成効率をアップさせるために、約1%程度の微量 N_2 ガスを添加しているが、発生器内で放電によって N_2 ガスが NO_x 、硝酸クラスタに変換される。

そのため、放電空間ではガス流速が遅いほど、もしくは放電電力を注入すればするほど、放電空間下流部で窒素添加量が下がり、 NO_x 、硝酸クラスタが多く生成され、オゾン生成効率が低下して取出すオゾン濃度が低下するなどの問題点があった。

【0014】

この発明は、上述のような課題を解決するためになされたもので、オゾン発生効率を的確に向上できるオゾン発生装置及びオゾン発生方法を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

この発明に係わるオゾン発生装置は、放電により酸素ガスに所定の処理を施してオゾンを発生させるオゾン発生装置において、上記酸素ガスを第1原料ガスとして供給する第1原料ガス供給手段と、酸化化合物ガスを第2原料ガスとして供給する第2原料ガス供給手段とを有し、上記酸素ガスと上記酸化化合物ガスの存在のもとで、放電によって励起され発生する励起光により、上記酸化化合物ガスを解離、又は上記酸化化合物ガスが励起されることによる上記酸素ガスの解離促進作用によって、オゾンを生成するようにしたものである。

【0016】

また、第1の電極と、上記第1の電極に対向し放電領域を形成する第2の電極とを設けると共に、酸素ガスを第1原料ガスとして供給する第1原料ガス供給手段と、酸化化合物ガスであるか又は酸化化合物ガスを生成できる第2原料ガスを供給する第2原料ガス供給手段と、放電によって励起され発生する励起光により、上記酸化化合物ガスを解離、又は上記酸化化合物ガスが励起されることによって上記酸素ガスを解離促進する第3原料ガス

を供給する第3原料ガス供給手段とを有し、上記第1の電極と上記第2の電極との間に電源から交流電圧を印加し上記放電領域に放電電力を注入して、上記放電領域のギャップ間に放電を生じさせた空間に、上記第1～第3原料ガス供給手段による原料ガスを、所定の流量供給し、オゾンガスを発生させるようにしたものである。

【0017】

また、第1の電極と、上記第1の電極に対向し放電領域を形成する第2の電極とを設けると共に、酸素ガスを第1原料ガスとして供給する第1原料ガス供給手段と、上記放電領域の誘電体又は上記電極に設けた特定波長範囲の光を吸収する光触媒物質又は放電により光触媒化する物質と、放電によって励起され発生した励起光により、上記光触媒物質が励起され、上記酸素ガスを解離促進する第3原料ガスを供給する第3原料ガス供給手段とを有し、上記第1の電極と上記第2の電極との間に電源から交流電圧を印加し上記放電領域に放電電力を注入して、上記放電領域のギャップ間に放電を生じさせた空間に、上記第1と第3原料ガス供給手段による原料ガスを、所定の流量供給し、オゾンガスを発生させるようにしたものである。

【0018】

さらに、第1の電極と、上記第1の電極に対向し放電領域を形成する第2の電極とを設けると共に、酸素ガスを第1原料ガスとして供給する第1原料ガス供給手段と、上記放電領域の誘電体又は上記電極に設けた特定波長範囲の光を吸収する光触媒物質又は放電により光触媒化する物質と、酸化化合物ガスであるか又は酸化化合物ガスを生成できる第2原料ガスを供給する第2原料ガス供給手段と、放電によって励起され発生した励起光により、上記光触媒物質と上記酸化化合物ガスが励起され、酸素原子を生成する第3原料ガスを供給する第3原料ガス供給手段とを有し、

上記第1の電極と上記第2の電極との間に電源から交流電圧を印加し上記放電領域に放電電力を注入して、上記放電領域のギャップ間に放電を生じさせた空間に、上記第1～第3原料ガス供給手段による原料ガスを、所定の流量供給し、オゾンガスを発生させるようにしたものである。

【発明の効果】

【0019】

この発明のオゾン発生装置によれば、オゾン発生効率を的確に向上できる。

また、この発明のオゾン発生装置によれば、特に、酸化化合物ガスとして、二酸化窒素ガスを使用すると、窒素ガスに比較してオゾン生成効率が高くなり、結果として、NO_x副生物の生成量を少なくすることができる。

また、この発明のオゾン発生装置によれば、放電によって励起され発生する励起光により、酸化化合物ガスを解離、又は酸化化合物ガスが励起されることによって酸素ガスを解離促進する第3原料ガスを使用すると、オゾン発生効率を的確に向上できる。

また、この発明のオゾン発生装置によれば、光触媒物質又は光触媒化する物質を使用すると、オゾン発生効率を的確に向上できる。

さらにまた、この発明のオゾン発生装置によれば、特に、光触媒物質又は光触媒化する物質を使用すると共に、原料ガスに酸化化合物ガス（第2原料ガス）を添加すると、酸化化合物ガス自身によってもオゾンを生成する能力があり、より安定的にオゾンが生成でき、かつ寿命も長い装置が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

実施の形態1.

この発明による実施の形態1を図1ないし図8について説明する。図1は実施の形態1におけるガス系統の構成を示すブロック図である。図2は実施の形態1におけるオゾン生成メカニズムを示す模式図である。図3、4、5、6、7および図8は実施の形態1におけるオゾン濃度特性を示す線図である。

この発明のオゾン発生装置は、200 g/m³以上の高濃度オゾンガス、半導体製造装置や洗浄装置等のクリーンなオゾンガス、NO_x等の副生物を抑制したオゾンガス、又は

オゾン生成効率のよい装置を必要とするところに有効である。

【0021】

図1において、純度99.99%以上の酸素（第1原料ガス）に、微量の窒素又は二酸化窒素N₂O₄（NO₂）（第2原料ガス）を混合させたガスを供給するA種原料供給系100は、高純度酸素ボンベ10、窒素または酸化化合物ガス（第2原料ガス）ボンベ12、それぞれの減圧弁13、14、開閉弁15、16で構成され、酸素ガス17に対して第2原料ガス18を5ppm供給した。

純度99.99%以上の第3原料ガスを所定流量供給するB種原料供給系200は高純度希ガスボンベ20、減圧弁21、開閉弁22で構成され、酸素ガス17に対して第3原料ガス25bを500ppm以上供給した。

第1原料ガスおよび第2原料ガスのガス量を調整する流量調整器（MFC）19および第3原料ガス量を調整する流量調整器（MFC）23を介して、原料ガス25がオゾン発生器300に供給される。

【0022】

オゾン発生器300には、電極301a、301bおよび誘電体302が設けられている。オゾン発生器300はA種原料供給系およびB種原料供給系から原料ガス25が供給され、オゾンガス26に変換して圧力調整器（APC）400を介し外部に出力するようになっている。

オゾン発生器300にオゾンを発生させるためのオゾン電源500は、主としてコンバータ部501、インバータ部502およびトランス部503で構成されており、オゾン発生器300の電極301a、301b間に高電圧の交流電圧を印加させ、電極間に誘電体を介した無声放電（誘電体バリヤ放電）を発生させ、原料ガスをオゾンガスに変換させている。

また、オゾン発生器300は電極を冷却するために、水等による冷却手段を有しているが、ここでは冷却手段は省略して図示している。

【0023】

両面電極を冷却できるタイプで、ギャップ長0.1mm、放電面積約750cm²で構成したオゾン発生器300とオゾン電源から放電電力Wを約2000Wまで注入し、オゾン発生器300に注入する原料ガス25として、純度99.99%以上の酸素ガス17（第1原料ガス）に、第2原料ガスとして窒素もしくは二酸化窒素NO₂ガス18を5ppm混入した原料ガス25aに、第3原料ガスボンベ20からアルゴン等の希ガス、又は二酸化炭素ガス25bを添加させた。上記の条件で窒素添加率に対するオゾン濃度特性を測定した。

【0024】

上記の発生器の設定条件において、装置の許容性能評価基準として、下記の設計基準を定めた。

放電電力2kWで、原料ガス10L/minでオゾン濃度Cが200g/m³（93333ppm）以上のオゾンガスが取り出せること。

つまり、上記の条件でのオゾン発生量Y（g/h）は120g/h以上の発生量を得られること。

そのためには、実際に取り出せるオゾン収率X（g/kWh）は下記値以上必要である。

$$X = (120 \text{ g}/\text{h}) / (2 \text{ kW}) = 60 \text{ g}/\text{kWh}$$

オゾン発生器自身のオゾン収率X₀と実際に取り出せるオゾン収率Xとの比を50%とすれば、オゾン発生器自身のオゾン収率X₀は120g/kWh以上必要である。

そのためには、オゾン生成効率η（mg/J）は下記のように計算され、

$$\begin{aligned} \eta &= (120 \text{ g}/\text{kWh}) / (60 \cdot 60 \text{ S}) / 1000 \\ &= 0.033 (\text{mg}/\text{J}) \end{aligned}$$

0.033mg/J以上のオゾン生成効率ηが必要である。

この値を1つの装置の許容基準として、オゾン発生装置および原料ガスの選定基準にす

る。

【0025】

二酸化窒素 NO_2 ガスを混入しない場合において、オゾン生成効率 η が $0.033\sim0.035\text{ mg/J}$ 以上の条件は図28の特性2800Aに示したように窒素添加率 γ は約1.5%以上必要であった。

それに対し、図3のように、高純度酸素3SLMに第3原料ガスとしてアルゴン、キセノン等の希ガスを 500 ppm 添加し、かつ、窒素を略 $10\text{ ppm}\sim500\text{ ppm}$ 添加すれば、窒素添加率 γ に対するオゾン生成効率がアップし、窒素ガスのみを添加した場合のオゾン濃度特性に対して同等もしくはそれ以上のオゾン濃度が取り出せることができた。(なお、単位SLMは、standard L/minの意味で、 20°C のときのL/mを示す。)

【0026】

また、第2原料ガスの窒素ガスの代りに二酸化窒素を添加し、かつ、アルゴンガスを 500 ppm 以上添加すれば、オゾン生成効率 η がアップして 200 g/m^3 以上の高濃度オゾンが得られることが分かった。

その結果として、放電によって副生物としての N_2O_5 や NO の NO_x 生成量が下げられ NO_x と水分との結合による硝酸(HNO_3)クラスタを少なく出来、オゾン出口配管部等のステンレス金属面と硝酸による金属不純物の生成量が下げられる結果となった。

【0027】

原料ガスとして酸素ガスに第2原料ガスとして、二酸化窒素を 5 ppm 添加し、第3原料ガスとしてアルゴンガスを1%添加した場合のオゾン濃度特性を図4に示す。

図4は単位流量当たりに注入する放電電力W/Qに対するオゾン濃度特性を示し、特性4000Aは $\text{NO}_2:5\text{ ppm}$ 、アルゴンガス:1%を添加した場合の特性を示す。また破線の特性4000Bは窒素添加率1%の場合の特性を示す。特性4000Aは窒素の代りに最初から酸化化合物ガスを混入し、窒素ガスの代りにアルゴンガスを1%程度添加すれば、オゾン生成効率 η である接線が大きくなり、オゾン濃度特性が改善できる。しかし、最終オゾン濃度はガス種によらず、 300 g/m^3 で飽和する結果になった。

【0028】

また、最終オゾン濃度をより高めるにはオゾン装置の電極温度を 20°C から 10°C 、 5°C と下げれば、 350 g/m^3 と 400 g/m^3 まで高濃度のオゾンが取出せる。

図において、A点は窒素添加量1%の場合の 200 g/m^3 のオゾンを得られるW/Q値は175以上必要であり、B点は $\text{NO}_2:5\text{ ppm}$ 、Ar:1%の場合の 200 g/m^3 のオゾンを得られるW/Q値は120以上が必要となる。

つまり、ガス流量一定では、 $\text{NO}_2:5\text{ ppm}$ 、Ar:1%の場合は $\text{N}_2:1\%$ の場合に比べ、放電電力が 0.69 倍($=120/175$)になり、電源の出力電圧、電流および電力が小さくなり、オゾン装置や電源がコンパクトになり、オゾン効率もアップする。

【0029】

図5、6は、原料ガスとして、酸素ガスに二酸化窒素を添加した場合と窒素ガスを添加した場合とのオゾン濃度特性を示す。図において、単位流量当たりに注入する放電電力W/Qに対するそれぞれのオゾン濃度特性を示す。二酸化窒素を添加した場合は、酸素ガスに対する二酸化窒素を 278 ppm (特性5001A)、 9.2 ppm (特性5001B)および 6.4 ppm (特性5001C)添加した場合の特性を示す。また破線の特性5002A、特性5002B、特性5002Cは窒素をそれぞれ 10000 ppm 、 1000 ppm および 100 ppm 添加した場合の特性を示す。図6は図5の特性のオゾン濃度特性を拡大した図を示す。図から二酸化窒素を数ppm添加すれば、窒素ガス1%(1000 ppm)を添加した場合と同等の性能が得られ、かつ、オゾン濃度は 200 g/m^3 以上確保できることが判明した。

【0030】

本試験の図5、6の結果から二酸化窒素を微量添加するだけで、窒素添加した場合の最大オゾン濃度特性と同等の性能が得られることから、オゾンの生成は窒素ガスよりも二酸

化窒素が強く起因していることが発見できた。

また、二酸化窒素数ppmの添加でオゾン濃度 200 g/m^3 (140000 ppm) のオゾンを生成できることから、二酸化窒素のオゾン生成倍率は数十万倍 [= (140000 ppm オゾン) / (1 ppm 二酸化窒素)] という非常に大きな倍率でオゾンが生成できることから二酸化窒素はオゾン生成に対して触媒作用で生成されていることが発見できた。

【0031】

また、窒素添加の場合と二酸化窒素の場合のオゾン生成特性を比較すると、窒素ガスのオゾン生成能力に比べ、二酸化窒素は約10000倍の能力がある。

図6において、窒素添加率1% (10000 ppm) 添加した場合のオゾン濃度特性 (5002A) と二酸化窒素を278 ppm、9.2 ppmおよび6.4 ppm添加した場合のオゾン濃度特性 (5001A), (5001B), (5001C) を比較すると、窒素添加の特性5002Aは放電電力が低くなるにしたがって、二酸化窒素6.4 PPMの特性 (5001C) に漸近している。

【0032】

これらの測定事実から、窒素ガスのオゾン生成能力は窒素自身ではなく、無声放電によって窒素ガスが解離し、二酸化窒素が生成されることでオゾンが生成されていることが判明できる。

そのため、図8は放電電力2.1 kWの条件で、オゾン性能特性から逆算して窒素ガスを添加した場合の放電による二酸化窒素の生成量を示す。図8から放電電力2.1 kWで15 ppm程度であることが明確になった。

【0033】

図7は原料ガス流量5 L/minにおける二酸化窒素の添加率と生成できるオゾン濃度の特性の関係を測定した図である。

図において、(a) は二酸化窒素添加量をリニア表示した特性図を示し、(b) は対数表示したものである。

図からオゾン濃度 200 g/m^3 以上のオゾン濃度を得るには二酸化窒素が0.7 ppm以上あれば、十分であることが分った。そして数十 ppmで飽和する。

またオゾン濃度 10 g/m^3 (4667 ppm) 以上の濃度オゾンを得るには二酸化窒素は0.2 ppb (0.0002 ppm) 以上あれば十分であることが分った。

ここでは、窒素ガスの添加の代わりに二酸化窒素を添加した場合の特性を示したが、一酸化窒素ガスを添加しても、放電によって一酸化窒素は上記原料ガスである酸素と結合力が強く、一酸化窒素は二酸化窒素に転換されるため、ほとんど、二酸化窒素の添加量と同等の添加量でオゾンが生成できる。

【0034】

これらの実施の形態と、原料ガスの放電による化学反応過程と、物質の放電による励起光の波長、励起光の光化学反応等を調べた結果、新規なオゾン生成機構でオゾンが生成できることが分かった。

二酸化窒素等の酸化化合物ガスは励起光によって酸素原子と一酸化窒素等の亜酸化物に解離し、解離した上記亜酸化物を一連の化学反応で上記酸化化合物ガスに再生する循環反応サイクルによる熱触媒化学反応機能と、上記酸化化合物ガスが励起光を吸収することで、上記酸化化合物ガス自身が酸素ガスを解離促進させる光触媒反応機能とを有している。

この発明である酸化化合物ガスによる熱触媒化学反応機能と光触媒反応機能におけるオゾン生成メカニズムについて、酸化化合物ガスの一例である二酸化窒素を例にして図2の模式図を基にしてオゾン生成動作、作用について説明する。

【0035】

最初に酸素分子は図29のように、紫外光 245 nm 以下の波長で連続スペクトルの光吸收スペクトル (紫外線波長 $130\sim200\text{ nm}$) をもっており、酸素分子が紫外光 245 nm 以下のエキシマ光を吸収することで酸素原子に解離し、この解離した酸素原子と酸素分子と第三物質との三体衝突 (反応式R2) でオゾンが生成されることは紫外線を出すエキシマランプ等で知られている。しかし、オゾン発生器のような、酸素ガスを主体にし

た1気圧以上の高気圧中の無声放電では紫外光245nm以下のエキシマ光の発光は全くない。そのため、無声放電による酸素原子の解離およびオゾン生成の反応過程は考えられない。

【0036】

図2においては、無声放電中でのオゾン生成に関連する反応のみを列記している。最初に上記酸化化合物ガスによる熱触媒化学反応機能の動作と作用について説明する。反応303は酸素分子と窒素分子とが放電中で衝突して二酸化窒素等が生成される反応を示す。

反応304は第3原料ガスのガス原子又はガス分子が放電で励起ガス Ar^* になる反応を示す。励起した第3原料ガスは励起光 $h\nu$ を発し、基底原子に戻る。

反応305は反応303で生成した酸化化合物分子が反応304から出て来る励起光で解離し、酸素原子と亜酸化化合物に分解される反応を示す。

また解離した亜酸化化合物（一酸化窒素NO）は原料ガス中に含まれる水分から生成した HO_2 ラジカル等と反応して、即座に二酸化窒素 NO_2 に戻り、次の酸素原子解離に寄与する。つまり、微量の水分は二酸化窒素の触媒作用をし、二酸化窒素 NO_2 は酸素原子を解離するための熱触媒化学反応作用としての働きをする。

【0037】

次に、上記酸化化合物ガスによる光触媒反応機能の動作と作用について説明する。

二酸化窒素等の酸化化合物ガスのエネルギー準位バンドは価電子帯と伝導帯との間（禁止帯）のバンドギャップエネルギーが数eV程度あり、バンドギャップエネルギー相当の光を吸収すると、酸化化合物ガス自身が光励起され、価電子帯は電子が抜け正孔（ホール）状態（励起状態）となる。この励起状態となった酸化化合物ガスに酸素分子が着くと、励起状態から基底状態に戻る際に酸素ガスを解離できる光相当（紫外線130nm～200nm）のエネルギー授受が行われ、酸素ガスが解離され、酸素原子が生成される。基底状態に戻った酸化化合物ガスは放電の光で再度励起され、酸素ガスを解離させる作用をする。このような、酸化化合物ガスと励起光による光触媒作用で酸素原子が増殖される働きをする。

酸素原子によるオゾン生成反応306は、反応305で生成した酸素原子と酸素分子と第三物体との三体衝突でエネルギー授受が行なわれ、オゾン分子が生成される反応を示す。

【0038】

次に、上記酸化化合物ガスによる熱触媒化学反応機能と光触媒反応機能による酸素原子の生成促進作用の阻害、および生成したオゾンの分解する動作と作用について説明する。他の放電反応として、二酸化窒素（酸化化合物）と窒素ガスは酸素ガスおよび生成したオゾン分子との結合反応で N_2O_5 ガスを生成し、又窒素ガスとオゾン原子による N_2O ガス等の NO_x ガスが生成する反応も存在する。さらに、反応307では、ガス中の微量の酸素による OH ラジカル分子と二酸化窒素と第三物体との三体衝突で、エネルギー授受が行なわれ、硝酸クラスターを生成する反応を示す。このオゾン化酸素26には上述した反応で NO_x ガスや硝酸クラスター（蒸気）ガスも含まれる。この NO_x 量、硝酸クラスター量が増えると、酸素ガスを解離作用する二酸化窒素（酸化化合物）、窒素ガス量が減り、オゾン生成する効率を下げる作用をする。二酸化窒素以外の NO_x 量は放電電力の増大およびオゾン濃度が高濃度になるほど急激に増大することになり、単位流量当たりに注入する放電電力W/Qに対するオゾン濃度特性は飽和特性を示す原因となる。したがって、窒素ガスを添加した場合、放電電力をアップさせると、放電によって二酸化窒素の生成量よりも上記 N_2O_5 ガス、 N_2O ガス等の NO_x ガス量や硝酸クラスター量が増える原因になるため、オゾン濃度特性が低いオゾン濃度で飽和する傾向になる。そのため、原料ガスに窒素ガスを添加するよりもオゾンを生成する主要因である二酸化窒素ガスを酸素ガスに添加した方が、高濃度のオゾンが得られる結果となる。

【0039】

また、生成したオゾンは放電電力が高くなるほど、放電電力密度が大きくなり、放電中のガス温度が高くなり、また生成したオゾンの濃度が高くなるほど、オゾンの熱分解反応

も大きくなり、単位流量当たりに注入する放電電力W/Qに対するオゾン濃度特性は飽和特性を示す原因となる。

上記の酸化化合物ガスと励起光による酸素原子の解離反応、酸化化合物ガスの触媒反応、酸化化合物ガスの他の酸化化合物ガスへの変換によるオゾン生成ロス、オゾンの熱分解反応および酸素原子と酸素ガスとの三体衝突反応によるオゾン生成等の一連の放電中の反応によってオゾン化酸素26として取出せる。

【0040】

上記のオゾン生成メカニズムから高純度酸素のみであれば、無声放電によるオゾン生成はほとんど行えないため、高純度酸素（第1原料ガス）と励起光と酸化化合物ガスによる熱触媒化学反応もしくは光触媒反応による酸素の乖離を促進させることを目的で、窒素ガスもしくは二酸化窒素NO₂ガスを第2原料ガスとして微量加え、さらに希ガス等の第3原料ガスを微量加え、原料ガスとした。第2原料ガスとしての窒素ガスは、放電によって酸素ガスとの反応303で二酸化窒素が生成される。

生成された二酸化窒素は、酸素分子に比べ、長波長の紫外光で酸素原子を解離できる連続の吸収スペクトルを有しており、その紫外光の波長は300nmから400nm程度である。二酸化窒素は、酸素分子を解離できる紫外光より波長が長いところに吸収スペクトル帯を有している。

【0041】

そのため、第3原料ガスである希ガスArを微量添加すると、希ガスArから無声放電によってアルゴンは波長300nm付近の励起光を発する。この励起光と二酸化窒素との反応によって、二酸化窒素は酸素原子と一酸化窒素NOに解離され、酸素原子と酸素分子と第三物質との三体衝突（反応式R2）でオゾンが生成される。

また、この解離した一酸化窒素NOは、原料ガス中に含まれる水分から生成したHO₂ラジカルと反応して、即座に二酸化窒素NO₂に戻り、次の酸素原子解離に寄与する。

つまり、微量の水分は二酸化窒素の触媒作用をし、二酸化窒素NO₂は酸素原子を解離するための熱触媒化学反応作用として働き、オゾンO₃を生成するのに寄与している。また、二酸化窒素は上記励起光を吸収することで、二酸化窒素に接した酸素ガスを解離させる光触媒反応で酸素原子が増殖され、オゾンを効率よく生成させるのに寄与している。

【0042】

図1の装置で第2原料ガスボンベ12、第3原料ガスボンベ20からの第2、第3原料ガスの添加量をオゾン濃度またはユーザ側の要求に応じて制御することも可能で、オゾンガスのクリーンなオゾンをあまり要求しないプロセスでは、第2原料ガス量を増やし、より高濃度のオゾンを出すようにし、また、CVD等の酸化膜を形成するために、クリーンなオゾンを要求される場合は、第2原料ガスを減らし、第3原料ガスである希ガスの量を増やし、出来るだけ高濃度のオゾンが取出せるモードに制御するようとする。

【0043】

また、実施の形態1では、酸素ガスを含む原料ガスを2L/m³以上供給することにより、濃度200g/m³以上であって、オゾン発生量24g/h以上の高濃度オゾンを取り出せるようにしたので、オゾン生成効率を的確に向上できるとともに、高濃度オゾンが確実に得られるオゾン発生装置を得ることができる。

【0044】

実施の形態2.

この発明による実施の形態2を図9について説明する。図9は実施の形態2におけるガス系統の構成を示すブロック図である。

この実施の形態2において、ここで説明する特有の構成および方法以外の構成内容および方法内容については、先に説明した実施の形態1における構成および方法と同様の構成内容および方法内容を具備し、同様の作用を奏するものである。なお、後述の実施の形態3～11についても、特有の構成および方法以外の構成内容および方法内容については、実施の形態1と同様である。各図中、同一符号は同一または相当部分を示す。

実施の形態1においては3種類の原料ガスを混合させていたが、実施の形態2では、原

料ガスボンベは酸素ボンベ10と二酸化窒素ボンベの2本で構成出来、装置のコスト、運転操作で有利になる。

【0045】

図9において、高純度酸素ガスボンベ10から供給される純度99.99%以上の酸素(第1原料ガス)に、ボンベ12から微量の二酸化窒素 N_2O_4 (NO_2)(0.7 ppm ~ 10 ppm 程度)を添加し、これらのガスを原料ガス25としてオゾン発生器300に供給させるものである。二酸化窒素 N_2O_4 (NO_2)の添加割合は、図7で示したように、酸素ガスに対して 0.0002 ppm ~数十 ppm が良好である。他の構成は、実施の形態1における図1と同等の構成となっている。

【0046】

この実施の形態2では、酸素ガスボンベ10の酸素ガスに微量の二酸化窒素 N_2O_4 (NO_2)のボンベ12の1種類のガスを添加するが、二酸化窒素 N_2O ガス自身は無声放電によって、窒素原子にもなり、酸化化合物ガスにもなるものであって、しかも、このガスでは放電励起光としての 300 nm の紫外線を発することもできる。

そのため、1種類のガス添加のみで第2原料ガスの役目と第3原料ガスの役目も兼ね備え、オゾンガスを有効に生成できる効果がある。二酸化窒素を直接酸素ガスに添加する、窒素を添加するより、オゾン生成効率が高くなり、結果として、 NO_x 副生物の生成量が極端に少なくできる効果がある。また、酸素ガスに1種のガスのみの添加であるため、設備が容易にできるメリットがある。添加する酸化化合物ガスとしては、二酸化窒素の他、一酸化窒素、二酸化炭素、又は一酸化炭素が有効である。

【0047】

実施の形態2のオゾン発生装置は、放電により酸素ガスに所定の処理を施してオゾンを発生させるオゾン発生装置において、酸素ガスを第1原料ガスとして供給する第1原料ガス供給手段10と、酸化化合物ガスを第2原料ガスとして供給する第2原料ガス供給手段12とを有し、上記酸素ガスと上記酸化化合物ガスの存在の上で、放電によって励起され発生する励起光により、上記酸化化合物ガスを解離、又は上記酸化化合物ガスが励起されることによる上記酸素ガスの解離促進作用によって、オゾンを生成するようにしたので、添加ガス種を単純化しオゾン生成効率を的確に向上できるオゾン発生装置を得ることができる。

【0048】

また、実施の形態2によれば、前項の構成において、オゾン濃度またはオゾン発生量を変える手段として、酸素ガスに対する二酸化窒素ガスの添加率を変えることができる流量調整器(MFC)23からなる可変手段を設けたので、オゾン生成効率を一層的確に向上できるオゾン発生装置を得ることができる。

【0049】

実施の形態3。

この発明による実施の形態3を図10について説明する。図10は実施の形態3におけるガス系統の構成を示すブロック図である。

【0050】

図10において、純度99.99%以上の酸素(第1原料ガス)に微量の窒素又は二酸化窒素 N_2O_4 (NO_2)(第2原料ガス)を混合させた第1、第2原料混合ガスを、第1、第2原料混合ガス専用ガスボンベ101から供給するとともに、アルゴン等の希ガスをボンベ20から供給せらるようとしたものである。

実施の形態3で、窒素の代わりに二酸化窒素 NO_2 又は一酸化窒素 NO を混合させても、放電空間部で反応式R71, R81(後述)の反応によって、二酸化窒素が生成され、オゾン生成効率 η がアップすることは実験から確かめられた。

【0051】

実施の形態3によれば、実施の形態1または実施の形態2における構成において、上記オゾンを生成するための専用原料ガスボンベとして、第1原料ガスとしての酸素ガスに、上記第2原料ガスとしての酸化化合物ガス又は二酸化窒素 N_2O_4 (NO_2)もしくは酸化

化合物ガスを生成できる微量の窒素からなるガスを含ませた専用原料ガスボンベ101を構成したので、簡潔な原料供給構成により、オゾン生成効率を的確に向上できるオゾン発生装置を得ることができる。

【0052】

実施の形態4.

この発明による実施の形態4を図11について説明する。図11は実施の形態4におけるガス系統の構成を示すブロック図である。

図11において、純度99.99%以上の酸素（第1原料ガス）ボンベ102と微量の一酸化窒素もしくは二酸化窒素N₂O₄（NO₂）（第2原料ガス）と希ガス（ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等）を混合させた補助ガスボンベ2000から二酸化窒素ガス等の酸化化合物ガスを混合させたガスを供給させるようにしたものである。他の構成は、実施の形態1における図1と同等の構成となっている。

【0053】

実施の形態4で、二酸化窒素の代わりに一酸化窒素NOを混合させても、放電空間部で一酸化窒素NOから非常に早く反応式R71, R81で化学反応し、二酸化窒素が生成されるため、二酸化窒素を添加した場合と同様のオゾン生成効率ηが得られることが実験から確かめられた。

実施の形態4によれば、実施の形態1または実施の形態2における構成において、二酸化窒素と発生器で生成できるオゾン濃度性能との関連性については、図7で示したように、二酸化窒素NO₂の添加量は0.7ppmから10ppmの極微量を添加するだけで十分な性能が得られる。

【0054】

しかし、実施の形態1、2のように単独の二酸化窒素ボンベを得ることは安全性やボンベの精製面から非常に困難である。

また、実施の形態3のように酸素ボンベに二酸化窒素を添加した専用ボンベにすると、二酸化窒素量が非常に微量のため、所定量の二酸化窒素を添加した酸素ボンベにすると非常に高価なボンベを供給することになる。また、オゾンを生成するためのメイン原料ガス

（酸素）に二酸化窒素を添加することは、供給する酸素ガス量に比例して二酸化窒素を添加した酸素ガスを消費することになり、非常に原料ガスのコストアップになることが分かった。

実施の形態4においては上記の実施の形態1, 2, 3の問題点を解消するためになされたものである。

【0055】

つまり、オゾン発生器に供給する二酸化窒素を5ppm程度添加した原料ガスを得る手段として下記のようにした。

第3原料ガスである希ガスに二酸化窒素を添加が容易な数十ppm～数千ppm添加して、補助ボンベ2000を得、第1原料ガスである酸素ボンベ102からの酸素ガスに補助ガスボンベ2000からの二酸化窒素等の酸化化合物ガスを添加した希ガスを0.1%～数%程度の範囲で混合供給する手段にすることで第2原料ガスである二酸化窒素等の酸化化合物ガスをppmオーダで酸素ガスに混合でき、また第3原料ガスも数100ppm～数万ppm程度添加した酸素ガス25をオゾン発生器に供給できる。

【0056】

上記のように希ガスに酸化化合物ガスを添加した補助原料ガスボンベ2000にすることにより、オゾン性能は十分確保出来、かつ比較的安価な補助原料ガスボンベ2000を提供できる。

また、メインガスである酸素ガスの消費に対して数%以下のガス量の消費で済みランニングコストは大幅に下げられる効果がある。

さらに、補助ガスボンベからのガス量を任意に可変することで、酸素原料ガスに対する酸化化合物ガスの添加量を容易に可変できるため、所定範囲内でオゾン性能を制御できる効果がある。

なお、酸素ガスに窒素を添加した場合には、放電によって一旦二酸化窒素が生成されなければならず、生成される二酸化窒素量も無声放電の状態や放電電力によって変動する。そのため、高濃度のオゾン生成量が安定に得られなくなるため、多量の窒素ガスを添加しなければならなかった。それに対してオゾンを生成する主要因である二酸化窒素を原料ガスに添加することにより、窒素ガスの添加よりも安定したオゾンが得られる。

【0057】

実施の形態5.

この発明による実施の形態5を図12について説明する。図12は実施の形態5におけるガス系統の構成を示すブロック図である。

図12において、純度99.99%以上の酸素（第1原料ガス）に微量の希ガス（第3原料ガス）を混合させた第1、第3原料混合ガスを第1、第3原料混合ガス専用ガスボンベ102から供給するとともに、窒素ガスをボンベ12から供給するようにしたものである。

酸素に希ガスを混合させた専用ガスボンベで希ガス添加量を0.5%以上にしてもオゾン発生器にNO_x等の副生物ガスを増す悪影響がなく、そのため専用ガスボンベが安価にできる。

他の構成は実施の形態1における図1と同等の構成となっている。この構成においても、実施の形態1におけると同様のオゾン濃度が得られる。

【0058】

実施の形態5によれば、実施の形態1または実施の形態2における構成において、上記オゾンを生成するための専用原料ガスボンベとして、第1原料ガスとしての酸素ガスに、第3原料ガスとして微量の希ガス等からなるガスを含ませた第1、第3混合ガスを供給するための第1、第3混合ガス専用原料ガスボンベ101を構成するとともに、ボンベ12から第2原料ガスとしての窒素ガスを供給するようにしたので、簡潔な原料供給構成により、オゾン生成効率を的確に向上できるオゾン発生装置を得ることができる。

【0059】

実施の形態6.

この発明による実施の形態6を図13について説明する。図13は実施の形態6におけるガス系統の構成を示すブロック図である。

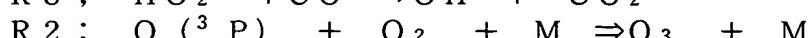
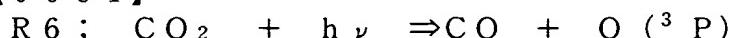
図13において、純度99.99%以上の酸素（第1原料ガス）に微量の希ガス（第3原料ガス）を混合させた第1、第3原料ガスを第1、第3原料ガス専用ガスボンベ102から供給するとともに、二酸化炭素CO₂もしくは一酸化炭素COガス（第2原料ガス）をボンベ13から供給させたものである。

N₂ガスもしくは窒素酸化物ガスを添加しないため、NO_x等の副生物の生成が全くないオゾン装置が得られる。他の構成は、実施の形態1における図1と同等の構成となっている。

【0060】

実施の形態4で第2原料ガスとして、二酸化窒素の代わりに二酸化炭素CO₂又は一酸化炭素COを混合させても、NO₂の紫外光による酸素原子と同様に、下記の反応式においてCO₂ガスにおいても光による酸素原子解離、又は上記酸化化合物ガスの光触媒による酸素ガスの解離促進があり、二酸化炭素においても、二酸化窒素よりも生成効率は悪いがオゾン生成効率がアップすることは実験から確かめられた。

【0061】



それは次のように説明される。二酸化炭素CO₂と、希ガスの励起による300nm付近の紫外光とで、酸素原子O(^3P)が出来（R6の反応）、生成された酸素原子O(^3P)が酸素分子O₂との三体衝突により、オゾンが生成される（R2の反応）。R6の反応

結果で生成した一酸化炭素COは、R7反応で生成したHO₂ラジカルと反応して二酸化炭素CO₂が再生される（R8の反応）。

つまり、原料ガスが無声放電空間を通過する時間の間、二酸化炭素CO₂はR6→R7→R8→R6の反応サイクルを繰り返し再生される。

【0062】

実施の形態6によれば、実施の形態1、2、3、4または5における構成において、上記オゾンを生成するための専用原料ガスボンベとして、第1原料ガスとしての酸素ガスに、第3原料ガスとしての微量の希ガス等からなるガスを含ませた第1、第3混合ガスを供給する第1、第3混合ガス専用原料ガスボンベ102を構成するとともに、ボンベ12Aから第2原料ガスとしての二酸化炭素CO₂もしくは一酸化炭素COガスを供給するようとしたので、簡潔な原料供給構成により、オゾン生成効率を的確に向上でき、しかも、NO_x等の副生物の生成を抑制できるオゾン発生装置を得ることができる。

【0063】

実施の形態7.

この発明による実施の形態7を図14について説明する。図14は実施の形態7におけるガス系統の構成を示すブロック図である。

図14において、原料ガス2は、純度99.99%以上の酸素（第1原料ガス）に微量の窒素もしくは二酸化窒素N₂O₄（NO₂）（第2原料ガス）とアルゴン等の希ガス（第3原料ガス）を混合させた第1、第2、第3原料ガスを供給するための第1、第2、第3原料ガス専用ガスボンベ103から供給される。他の構成は、実施の形態1における図1と同等の構成となっている。

【0064】

ヘリウム、アルゴンやキセノンガス等の希ガスもしくは二酸化炭素においても、無声放電によって300から400nmの紫外光を発光することが分っている。そのため、オゾン生成効率ηがアップすることは実験から確かめられた。

第2原料ガスである二酸化窒素を希ガス等のそれぞれの発光する紫外光によって、酸素分子を解離、又は二酸化窒素の光触媒によって酸素分子を解離することができ、放電空間部で反応式R71、R81の反応によって二酸化窒素が再生され、オゾン生成される。

【0065】

第3原料ガスを希ガスもしくは二酸化炭素ガスにすることで、オゾン発生器300への窒素化合物ガスの添加量を非常に少なくすることが出来、そのため、無声放電によってオゾン以外の窒素副生物であるNO_xの生成量も下げられ、水分とNO_xによる硝酸クラスターも少なくなり、オゾン出口部での硝酸による金属不純物の析出も少なくなる。そのため、よりクリーンなオゾンガスを提供することができる。

【0066】

このようにオゾン発生器の専用ボンベ化することにより、原料ガス供給系の簡素化が図れるとともに原料ガスのコストを下げる効果がある。

また、高純度酸素に第2原料ガス、第3原料ガスを加えた上に窒素ガスを添加することにより、窒素添加量をオゾン発生器によって可変制御でき、オゾン濃度等のオゾン発生性能をより安定に出来る。

実施の形態7によれば、第1、第2、第3混合ガスを供給する第1、第2、第3混合ガス専用原料ガスボンベ103を構成するようにしたので、簡潔な原料供給構成により、オゾン生成効率を的確に向上できるオゾン発生装置を得ることができる。

【0067】

実施の形態1～7のオゾン発生装置は、第1の電極301aと、上記第1の電極301aの正面に対向し放電領域を形成する第2の電極301bとを設け、上記第1の電極301aと上記第2の電極301bとの間に誘電体板及び放電領域を形成するスペーサとを設けると共に、高純度酸素ガスを第1原料ガスとして供給する第1原料ガス供給手段と、酸化化合物ガスであるか又は酸化化合物ガスを生成できる第2原料ガスを供給する第2原料ガス供給手段と、放電によって励起され発生する励起光により、上記酸化化合物ガスを解

離、又は上記酸化化合物ガスが励起されることによって上記酸素ガスを解離促進する第3原料ガスを供給する第3原料ガス供給手段とを有し、

上記第1の電極301aと上記第2の電極301bとの間に電源から交流電圧を印加し上記放電領域に放電電力を注入して、上記放電領域のギャップ間に放電を生じさせた空間に、上記第1～第3原料ガス供給手段による原料ガスを、所定の流量供給し、オゾンガスを発生させるようにしたものである。

【0068】

そして、上記第1原料ガスである酸素ガスと上記第2原料ガスと上記第3原料ガスと上記放電によって、 i) 酸化化合物ガスが存在するとともに、 ii) 上記放電による上記第3原料ガスのガス原子又は分子の励起によって所定の光波長を発する励起光を生起し、 iii) 上記酸化化合物ガスと上記励起光との化学反応又は酸化化合物ガスの光触媒作用で、酸素原子（O原子）が生成され、 iv) 上記原料酸素ガス（O₂分子）との結合作用で、上記 i) , ii) , iii) およびiv) の放電およびガスの化学反応作用の循環サイクル、又は酸化化合物ガス自身の光触媒反応で、略10g/m³ (4667ppm) 以上の濃度オゾンが生成でき、このオゾンを取り出せるようにしたので、オゾン生成効率を的確に向上できる。また、所定のオゾンを得るのに放電電力が少なくでき、オゾン発生器およびオゾン電源がコンパクトになり、ランニングコストが少なくなる効果がある。また、原料ガスの窒素添加率を下げることもでき、オゾン発生器内で生成されるオゾンガス以外のNO_xガスの生成量も下げられ、オゾンガス取出し配管と硝酸による金属不純物の析出も抑制でき、クリーンなオゾンガスを取り出せる効果がある。

【0069】

実施の形態8.

この発明による実施の形態8を図15について説明する。図15は実施の形態8におけるガス系統の構成を示すブロック図である。

実施の形態8では図15に示したように、高純度酸素（第1原料ガス）にアルゴンArもしくはヘリウム等の希ガスを第3原料ガスとして微量加えた混合ガスを、専用ガスボンベ101から原料ガス25としてオゾン発生器300に供給する。さらに、オゾン発生器300のセラミックスもしくはガラス等の誘電体302Aにおいて、酸化タンゲステンWO₃，酸化クロムCrO₂，酸化鉄Fe₂O₃，酸化チタンTiO₂の光触媒成分を誘電体302Aを構成するセラミックスもしくはガラス等に含有させたものである。

【0070】

オゾン発生器300のセラミックスもしくはガラス等の誘電体302Aに酸化タンゲステンWO₃又は酸化クロムCrO₂等の光触媒成分を含有させると、Ar等の希ガスによる放電光の紫外光300～400nmが酸化タンゲステンWO₃等の光触媒面に照射され、この紫外光は酸化タンゲステン等に吸収され、酸化タンゲステン等の光触媒物質は励起状態になる。励起状態になった光触媒面に酸素ガスが吸着すると、光触媒物質は励起状態から基底状態状態に戻る際に、酸素ガスを解離できる光相当（紫外線130nm～200nm）のエネルギー授受を行ない、酸素ガスが酸素原子に解離される。このため、酸化タンゲステンWO₃等の光触媒物質は第2原料ガスの役目をする。酸素原子と酸素分子と第三物質との三体衝突（反応式R2）でオゾンが生成される。

【0071】

光触媒物質は異種類のものを誘電体302A又は電極301に同時に含有させると有効である。それは、光触媒物質によって、希ガスによる放電光（紫外光300～400nm）を吸収して励起状態になる吸収光に違いがあり、同量の放電光で有効に異種類の光触媒物質を励起状態に移行できるからと思われる。

又、光触媒物質は、タンゲステン材Wのように、酸素ガスによって、容易に酸化タンゲステンWO₃になる光触媒化する物質でもよい。

【0072】

この実施の形態8では、誘電体302Aに酸化タンゲステン、酸化クロム、酸化チタン、又は酸化鉄等の光触媒成分を含有させる構成とした。誘電体放電面に酸化タンゲステン

、酸化クロム、酸化チタン、又は酸化鉄等の光触媒の膜を形成しても良いが、無声放電によるスパッタリングによつて光触媒膜が劣化され、運転時間とともにオゾン性能が劣化して、オゾン発生装置の寿命を短くする。

そのため、この実施の形態のように、誘電体302Aに光触媒成分を含有する構成にする方が望ましい。

【0073】

実施の形態8によるオゾン発生装置は、第1の電極301aと、上記第1の電極301aに対向し放電領域を形成する第2の電極301bとを設け、上記第1の電極301aと第2の電極301bとの間の放電領域に誘電体302Aを設けると共に、高純度酸素ガスを第1原料ガスとして供給する第1原料ガス供給手段と、上記放電領域の誘電体又は上記電極に設けた光触媒物質又は光触媒化する物質と、放電によって励起され発生した励起光により、上記光触媒物質が励起され、上記酸素ガスを解離促進する第3原料ガスを供給する第3原料ガス供給手段とを有し、上記第1の電極301aと上記第2の電極301bとの間に電源から交流電圧を印加し上記放電領域に放電電力を注入して、上記放電領域のギャップ間に放電を生じさせた空間に、上記第1と第3原料ガス供給手段による原料ガス25を、所定の流量供給し、オゾンガスを発生させるようにしたものである。

【0074】

上記放電領域に設けられる誘電体302A又は電極301に光触媒物質を含有させると、上記第1原料ガスである酸素ガスと上記第3原料ガスと上記光触媒物質と上記放電によって、i) 放電光によって希ガスより所定の光波長の励起光を生起し、ii) 上記誘電体302A又は電極301の光触媒物質と上記励起光との光触媒反応で、酸素ガスから酸素原子(O原子)が生成され、略 10 g/m^3 (4667 ppm) 以上の濃度オゾンが生成でき、このオゾンを取り出せるようにしたので、簡潔なガス供給構成でオゾン生成効率を的確に向上できるオゾン発生装置を得ることができる。この実施の形態8は窒素又は二酸化窒素ガスを使用していないので、副生ガスのNOxが生成されないクリーンなオゾン発生装置を得ることができる。

【0075】

実施の形態9.

この発明による実施の形態9を図16について説明する。図16は実施の形態9におけるガス系統の構成を示すブロック図である。

実施の形態9では、図16に示したように、高純度酸素(第1原料ガス)ボンベ10と、希ガスに二酸化窒素等を添加した補助ボンベ2000の組合せによって、第1原料ガスとしての高純度酸素ガスと、アルゴン等の希ガス(第3原料ガス)をベースにした二酸化窒素NO₂(第2原料ガス)からなる補助原料ガスとを原料ガス25としてオゾン発生器300に供給するように構成し、オゾン発生器300のセラミックスもしくはガラス等の誘電体302Aに酸化タンゲステンWO₃又は酸化クロムCrO₂等の光触媒成分(第2原料ガスの役目有り)を含有させたものである。原料ガスとしては、酸素に上記補助原料ガスの添加だけではなく、原料ガスの専用ボンベもしくは配管系設備のコストがより安くできる効果がある。

【0076】

実施の形態9のオゾン発生装置は、第1の電極301aと、上記第1の電極301aに対向し放電領域を形成する第2の電極301bとを設け、上記第1の電極301aと第2の電極301bとの間の放電領域に誘電体302Aを設けると共に、酸素ガスを第1原料ガスとして供給する第1原料ガス供給手段10と、上記放電領域の誘電体302又は上記電極に設けた光触媒物質又は光触媒化する物質と、酸化化合物ガスであるか又は酸化化合物ガスを生成できる第2原料ガスを供給する第2原料ガス供給手段と、放電によって励起され発生した励起光により、上記光触媒物質と上記酸化化合物ガスが励起され、酸素原子を生成する第3原料ガスを供給する第3原料ガス供給手段とを有し、上記第1の電極301aと上記第2の電極301bとの間に電源から交流電圧を印加し上記放電領域に放電電力を注入して、上記放電領域のギャップ間に放電を生じさせた空間に

、上記第1～第3原料ガス供給手段による原料ガスを、所定の流量供給し、オゾンガスを発生させるようにしたものである。

【0077】

上記放電領域に設けられる誘電体302A又は電極301に光触媒物質を含有させると、上記第1原料ガスである酸素ガスと上記補助原料ガス内の第2、3原料ガスと上記光触媒物質と上記放電によって、 i) 酸化化合物ガスが存在するとともに、 ii) 放電光によつて上記補助原料ガス内の希ガスより所定の光波長を発する励起光を生起し、 iii) 上記酸化化合物ガスと上記光触媒物質と上記励起光との化学反応又は光触媒反応で、二酸化窒素又は酸素ガスから酸素原子（O原子）を生成して、略 10 g/m^3 (4667 ppm) 以上の濃度オゾンが生成でき、このオゾンを取り出せるようにしたので、簡潔なガス供給構成でオゾン生成効率を的確に向上できるオゾン発生装置を得ることができる。

【0078】

この実施の形態9では、オゾン発生器内の誘電体又は電極面の放電面を光触媒物質で構成し、放電面の光触媒物質で長時間オゾンを発生すると、光触媒物質の放電面が劣化したり、汚れたりして、経時的な劣化でオゾンの生成能力を低下させることがあり、寿命が短くなる。しかしオゾン発生器内の誘電体又は電極面の放電面を光触媒物質で構成し、かつ原料ガスに酸化化合物ガス（第2原料ガス）を添加すれば、酸化化合物ガス自身によってもオゾンを生成する能力があり、より安定的にオゾンが生成出来、かつ寿命も長い装置が得られる。

【0079】

実施の形態10.

この発明による実施の形態10を図17について説明する。図17は実施の形態10におけるガス系統の構成を示すブロック図である。

実施の形態10では図17に示したように、高純度酸素（第1原料ガス）に窒素N₂もしくは二酸化窒素NO₂ガスを第2原料ガスとして微量加えた混合ガスを専用ガスピボンベ101から供給するとともに、ガスピボンベ20からアルゴン等の希ガスを供給し、これらのガスを原料ガス25としてオゾン発生器300に供給する。オゾン発生器300の誘電体302は、酸化タンゲステンWO₃、酸化クロムCrO₂、酸化鉄Fe₂O₃、又は酸化チタンTiO₂等の光触媒成分をセラミックス又はガラス等に含有させたものである。これも実施の形態9と同様の効果が得られる。

【0080】

実施の形態11.

この発明による実施の形態11を図18について説明する。図18は実施の形態11におけるガス系統の構成を示すブロック図である。

実施の形態11では、図18に示したように、高純度酸素（第1原料ガス）ボンベ102と希ガスに二酸化窒素等を添加した補助ボンベ2000の組合せによって、第1原料ガスとしての高純度酸素ガスとアルゴン等の希ガスをベースにした二酸化窒素NO₂からなる補助原料ガスとを原料ガス25としてオゾン発生器300に供給するように構成し、オゾン発生器300のセラミックスもしくはガラス等の誘電体302ともう一方の電極のSUS製の電極材301bの放電面にタンゲステン材301cを貼り合わせたものである。このタンゲステン材301を貼り合わせて電極を構成し酸素ガスを流し、オゾンを発生すると、タンゲステン材301cの放電面は酸化タンゲステン膜WO₃が形成され、この酸化タンゲステン膜WO₃が光触媒となる。この光触媒は実施の形態9の光触媒物質と同様の機能が得られる。また、電極材301bの放電面にチタン材301cを貼り合わせても同様に光触媒である酸化チタン膜TiO₂が生成され有効である。さらに、鉄又はステンレス材を電極材301bの放電面に貼り合わせても光触媒である酸化鉄膜Fe₂O₃が生成され有効である。

原料ガスとしては、酸素に上記補助原料ガスの添加だけではなく、原料ガスの専用ボンベもしくは配管系設備のコストがより安くできる効果がある。

【0081】

また、光触媒物質としては、WO₃物質、CrO₂物質、TiO₂物質、又はFe₂O₃物質を示したが、光触媒物質としては他の金属半導体物質や強誘電体物質も光触媒効果があり、金属半導体物質や強誘電体物質を採用しても効率よく高濃度オゾンが生成できる。

オゾン発生器300のセラミックス又はガラス等の誘電体302面、もしくは電極面に形成する光触媒膜は、単独の光触媒物質だけでなく、異なる2物質以上の光触媒物質で形成することにより、光触媒膜が複数の波長の放電光を吸収することができる。結果として、より効率良く、光触媒膜が励起状態になり、酸素解離を効率よくでき、オゾン生成量が増し、高濃度のオゾンを得ることができる。

【0082】

また、実施の形態には、前述の説明の構成において、第2原料ガスは、二酸化窒素、一酸化窒素、窒素、二酸化炭酸ガス、及び一酸化炭素のいずれか一種からなり、酸素ガスに対して0.2ppb～数100ppm添加させることにより、略10g/m³（4667ppm）以上の濃度オゾンが生成できる。

【0083】

また、実施の形態には、前述の説明の構成において、第3原料ガスは、ヘリウム、ネオジン、アルゴン、又はキセノン等の希ガス、一酸化窒素、二酸化窒素、及び二酸化炭素などのいずれか一種からなり、酸素ガスに対して数100ppm～50000ppm添加させることにより、略10g/m³（4667ppm）以上の濃度オゾンが生成できる。

【0084】

ここで、上述した実施の形態1～実施の形態11について、図19ないし図28に基づき、補足説明を行う。

【0085】

この発明による実施の形態は、発生したオゾンガスの経時的濃度低下を抑制する目的ではなく、オゾン装置で高濃度オゾンを得るための新たな方式を見出し、それに基づいた装置を実現させ、取出せるオゾン効率をより高めてコンパクトな発生器およびオゾン発生システムを実現するものである。

【0086】

また、前項の目的からの補足的な結果であるが、窒素添加率を数百ppm以下に抑制し、放電によるオゾンガス以外にN₂O₅等のNO_x副生ガスおよび硝酸クラスタ等の副生物の総量を従来の窒素添加率に比べ微量の生成量に抑制して、コンパクト（所定の放電面積以下で）、高流量で濃度200g/m³（93333ppm）以上の高濃度オゾンガスを24g/h以上のオゾン発生量で得ることができるオゾン発生器を得ることを目的とする。

【0087】

また、前2項の目的を達成できるオゾン装置用の酸素ガスを主体にした原料ガスを専用ボンベ化し、安定化した原料ガスを提供することを目的とする。

【0088】

図19は原料ガス種に二酸化窒素を添加した場合のオゾン濃度特性と、オゾン発生器内の電極面に光触媒である金属酸化物のTiO₂膜を形成した場合のオゾン濃度特性とを比較した図である。

図において、単位流量当たりに注入する放電電力W/Qに対するそれぞれのオゾン濃度特性を示し、特性1900Cは原料ガスの酸素に二酸化窒素NO₂を10ppm添加した場合の特性、特性1900Dは原料ガスを酸素ガスのみとし、オゾン発生器の放電部の電極面にTiO₂膜を形成した場合の特性、特性1900Bはオゾン発生器の電極面をTiO₂膜とし、原料ガスを酸素ガスにアルゴンガスを添加した場合の特性、さらに、特性1900Aはオゾン発生器の電極面をTiO₂膜とし、原料ガスを酸素ガスに二酸化窒素NO₂を添加した場合の特性を示す。図から分かるように、オゾン濃度特性はどの条件においても、十分なオゾンを生成することが可能であるが、TiO₂電極と酸素ガスの組合せた場合のオゾン濃度特性（1900D）が一番悪い結果となった。これは酸素のみの無声放電では、光触媒であるTiO₂膜を光励起するための300～400nmの紫外光が放電

によって発せられる光量が弱いため、十分に TiO_2 膜が光励起されず、光触媒として十分機能を果たしていないためである。

【0089】

次に、 TiO_2 電極と酸素ガスにアルゴンガスもしくは二酸化窒素を添加すれば（1900B, 1900A）、単位注入電力W/Qが300以上の条件でオゾン濃度300g/m³以上の高濃度まで得られ、最大380g/m³程度となる。これは、二酸化窒素もしくはアルゴンガスは無声放電によって300~400nmの紫外光を十分発光出来るため、光触媒である TiO_2 や二酸化窒素NO₂自身を光励起出来、光励起した TiO_2 や二酸化窒素NO₂によって酸素ガス（酸素分子）を酸素原子に十分解離できるため、結果として高濃度のオゾンが得られる。また、単位注入電力W/Qが200以下においては、 TiO_2 電極で二酸化窒素を原料ガスに添加しなければ、オゾン濃度特性は低くなる結果となった。つまり原料ガスに二酸化窒素を添加した場合のほうが TiO_2 電極よりもオゾン生成効率が高くなることを意味している。この原因としては、W/Qが小さい条件では電極面に放電から発する300~400nmの紫外光が有効に当らず、酸素ガスの解離効率が悪いためと解釈できる。それに対して、光触媒である二酸化窒素はガス自身であるため、無声放電によって発する300~400nmの紫外光は有効に当てられ、電極面の光触媒よりも酸素ガスの解離効率が良くなり、オゾン生成効率も高くなる。

【0090】

なお、図示していないが、希ガスにアルゴンガスの変りにHeガス等の希ガスを添加しても、無声放電で300~400nmの紫外光を発することが出来、オゾンの生成を高める役目に寄与することが確かめられている。また、Heガスはアルゴンガスよりも分子量が小さいため、無声放電の1放電柱の径が大きくなり、放電を安定させる効果がある。

さらに、発生器の電極面に TiO_2 膜を形成したものを示したが、タンクステン電極又は鉄もしくはステンレス製電極で構成すれば、放電面に酸化タンクステン膜WO₃、三酸化鉄膜Fe₂O₃が形成され、この酸化タンクステンWO₃、三酸化鉄膜Fe₂O₃が光触媒作用を持っており、 TiO_2 よりも若干高いオゾン濃度特性を示す。酸化タンクステンWO₃、三酸化鉄膜Fe₂O₃を光励起するためのバンドギャップのエネルギー値はそれぞれ2.8eV、2.2eVで、 TiO_2 を光励起するためのバンドギャップのエネルギー値（3eV、3.2eV）に比べ、小さい。そのため、光励起のための紫外光の波長は TiO_2 膜の場合は300~400nmの紫外光が必要であったが、WO₃の場合は330~470nmの光で良く、Fe₂O₃の場合は564nmの光で良く、酸素ガス自身の無声放電による放電光かつ可視光でも十分光励起が可能で、オゾン生成も有効にできる効果がある。

【0091】

図20は原料ガス中に含まれる窒素または二酸化窒素量に対するオゾン濃度特性を示す。

オゾンを生成可能とする方式として、i) 原料ガスに窒素を添加する方式（特性20002A）、ii) 原料ガスに二酸化窒素を添加する方式（特性20000A）、iii) 発生器内の放電部をWO₃、Fe₂O₃、 TiO_2 等の光触媒で形成する方式（特性20001A）の3つの方式があり、図において、それぞれの方式に対するオゾン濃度特性を実線（特性20002A）、（特性20000A）、（特性20001A）で示す。

また、破線は上記3つのオゾンを生成可能とする方式において、さらに原料ガスにアルゴンガスを添加した場合のオゾン濃度特性を破線（特性20002B）、（特性20000B）、（特性20001B）で示す。,

【0092】

また、図において、原料ガスである酸素ボンベ等の高純度ボンベにおけるおおよそのボンベ自身に含まれる窒素（NO_x量）の許容値を示す。図示したそれぞれの純度のボンベに対して、それ以下の実験データ値は誤差が大きく、あまり評価できない値である。

図20に示すように、それぞれの方式において、窒素もしくは二酸化窒素量が所定値以上添加すれば、アルゴンガスを添加してもオゾン濃度は改善されない。つまり、アルゴン

ガスは窒素ガスもしくは二酸化窒素が少ない場合にオゾンを生成促進に役立つ、補助的作用をしている。

【0093】

さらに、最新の「オゾンによる酸化膜のエッティング装置」や「ウェハー等のオゾン水洗浄」においては 200 g/m^3 以上の高濃度のオゾン濃度が必要とされ、オゾン発生量的にはユーザ側の生産上の採算ベースで数十 g/h 以上のオゾン容量の持つオゾン装置の要求があり、しかも半導体製造装置においては硝酸等の反応毒物質の少ない装置を必要とされている経緯がある。

図21にオゾン濃度 100 g/m^3 における反応度を1（基準）にしたオゾン濃度に対するオゾン反応比特性を示す。図21で示すように、オゾンガスを利用する処理装置では 200 g/m^3 以上の高濃度を供給すれば、一般的の反応速度が増し処理効率が大幅にアップする。

また、図22にオゾンガスを純水に浸透させてオゾン水を作る装置でのオゾン濃度とオゾン水の濃度特性例を示す。図22においてオゾン水製造装置では略 70 mg/L 以上のオゾン水を得るには 200 g/m^3 以上の高濃度のオゾンガスが必要である。

【0094】

実施の形態では、両面電極を冷却できるタイプで、ギャップ長 0.1 mm 、放電面積約 750 cm^2 で構成した図23で示したオゾン発生器300とオゾン電源から放電電力Wを約 2000 W まで注入し、高純度酸素に窒素添加した場合のオゾン濃度特性を徹底的に実験で調べた。

窒素添加率としては、1) 高純度酸素のみ、2) 高純度酸素の希ガスを添加した場合、3) 窒素添加 100 ppm した場合、4) 窒素添加 300 ppm の場合、5) 窒素添加 500 ppm の場合、6) 窒素添加 1000 ppm 、および、7) 窒素添加 10000 ppm の場合のオゾン濃度特性を測定した。

その結果の1例を図24、図25、図26に示す。

【0095】

また、図27に窒素添加率 1% （ 10000 ppm ）の場合、 0.05% （ 500 ppm ）の場合の単位体積ガス量に対する注入電力W/Q—オゾン濃度C特性を示す。W（W）は放電注入電力で、Q（L/mim）は原料ガス流量を示す。これらの特性の低濃度（オゾン損失が無視できる領域）での接線を破線で示す。

この破線の傾きは原理的にオゾン生成効率 η を示し、電気エネルギー 1 J を注入した場合のオゾン発生重量を示す。つまり、オゾン生成効率 η の単位は（ mg/J ）である。

【0096】

窒素添加率 γ とオゾン生成効率 η との関係について実験特性を求めた結果、図28のようになり、その近似式は下記のとおりになった。

近似式 $\eta = 0.004310\text{ g} (\gamma) + 0.033 [\text{mg/J}]$ となる。

この結果から窒素添加率 γ が 0% であれば、オゾン生成効率 η はほぼ 0 mg/J という驚異的な結果が得られた。

【0097】

図24は高純度酸素ガスのみおよびアルゴンガス、キセノンガスを添加した場合の注入電力に対するオゾン濃度特性を示す。

図25で得られた 2000 W でのオゾン濃度 290 g/m^3 に対して図24においてはいずれの原料ガスにおいても、 10 g/m^3 のオゾン濃度しか得られず、アルゴンガス、キセノンガスの単独の添加においてはオゾン濃度、発生量を高められる効果はほとんどなかった。ここでは一実施例としてアルゴンおよびキセノンガスについて示したがヘリウム、ネオン等の希ガスの添加についても同様の結果となった。

【0098】

図25は、窒素添加率を 0.01% 添加した場合、 0.1% および 1% 添加した場合の放電電力に対するオゾン濃度特性 $1700\text{ A}, 1700\text{ B}, 1700\text{ C}$ を示す。

また、破線 1700 D は低電力密度である放電電力密度 0.25 W/cm^2 条件を示し

、破線1700Eは高電力密度である放電電力密度3W/cm²条件を示す。

【0099】

図26は、窒素添加率1%の場合のオゾン濃度特性を100%とし、窒素添加率0.01%の場合のオゾン濃度特性を0%とした場合の、窒素添加率0.1%の場合のオゾン濃度の低下割合を放電電力密度に対して示したもの（特性1800A）である

この図から低電力密度0.25W/cm²においてはオゾン濃度は窒素1%添加の濃度に比べ、約13%程度しか得られず、高電力密度3W/cm²においてはオゾン濃度は窒素1%添加の濃度に比べ、約86%程度の低下である。

【0100】

つまり、同一窒素添加量においても、オゾン濃度の低下の原因は高電力密度の場合と低電力密度の場合で、オゾン濃度の低下する原因是異なるという奇妙な結果が得られた。

この結果から放電部での窒素ガスに関する副生物の存在量を高電力密度の場合と低電力密度の場合で比較して見た。そうすると、高電力密度では窒素ガスが非常に少なく、二酸化窒素等の放電による酸化化合物ガスが多いことが分かった。また逆に、低電力密度では放電電力が小さいため、窒素ガスがほとんどで、二酸化窒素等の酸化化合物ガスは少ないことが判明した。

そして、低電力密度においては、1%の窒素添加の場合に比べて0.1%窒素添加の場合には窒素添加量の割合にほぼ対応したオゾン濃度しか得られない。高電力密度においては、窒素添加量にはあまり依存していない結果となった。

【0101】

上記の実験結果から無声放電のオゾン生成に寄与する因子としては、2つの因子が存在することがわかった。

つまり、1つは窒素自身の因子によるものと、2つは酸化化合物量による因子が原因していることが発見できた。

上記の窒素自身の因子によるものとして、さらに、放電励起光を調べると、窒素ガスには300nm付近の紫外光を発することが分かった。

また、酸素ガス分子と酸化化合物ガスである二酸化窒素等の光解離を調べると、二酸化窒素は300nmの紫外線で解離出来、熱触媒化学反応によって酸素原子が生成出来るが、酸素分子は130～245nm程度の真空紫外光でないと酸素分子の解離は出来ないことが分かった。

【0102】

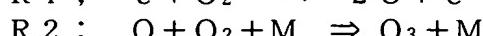
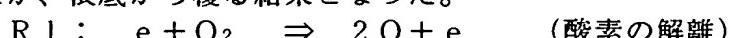
さらに、二酸化窒素等の酸化化合物ガスは分子内の価電子帯から伝導体へのエネルギー・バンドが金属のエネルギー・バンドよりも大きく、このエネルギー・バンドに300nm程度の紫外線の光を当てると、二酸化窒素は光吸収を起こし、二酸化窒素自身が励起し、その励起した二酸化窒素が基底状態に戻る際、雰囲気中に酸素ガス（O₂分子）が存在すると、酸素分子を解離させるための紫外線光に相当する高エネルギーを放出して、酸素分子を解離させる効果（つまり光触媒作用）があることが分かった。

上記の一連の結果から窒素酸化物によるオゾン生成に起因する因子は、窒素酸化物ガスの光解離、および窒素酸化物の光触媒作用による酸素ガス（O₂分子）自身の解離促進作用で、酸素原子が生成されることが解った。

以下により詳細にオゾン生成に関する検討した結果を示す。

【0103】

上記の高純度酸素のみおよび希ガス等単独の添加においてはオゾン生成効率ηが略0mg/Jということは、今までオゾン生成メカニズムが下記の反応式R1, R2で言われていたが、根底から覆る結果となった。



（酸素原子と酸素物質による三体衝突に基づくオゾン生成）

【0104】

その結論から、我々は窒素ガスとオゾンの関わりについて詳細に検討し、下記の推測を

得た。

オゾン発生器での露点は-70~-60程度であり、原料ガスに含まれる水分は3 ppm~10 ppm以上存在する。

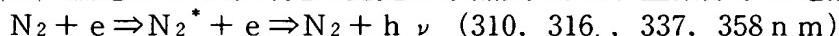
酸素分子を解離するための吸収光の波長は130から245nmの紫外線の連続スペクトルであり、窒素ガスの励起光は300~400nmの紫外光であり、酸素分子を直接的に光解離は出来ない。

窒素添加率によってオゾンガスを生成するメカニズムは窒素ガスの励起光は300~400nmの紫外光以外に考えられない。

【0105】

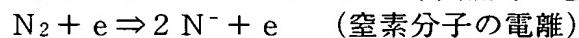
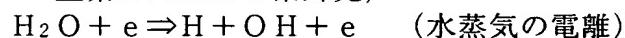
そのため、300~400nmの紫外光でオゾン原子を解離できる窒素化合物を調べた。その結果、下記の(1)放電による紫外光の発光と水蒸気H₂O、窒素分子の電離メカニズム、(2)NO₂によるオゾン生成メカニズムであることを確信得た。また、オゾン生成を抑制する(3)NO₂による硝酸の生成メカニズムと、生成したオゾンの(4)オゾン分解のメカニズムがあり、この4つのメカニズムがオゾン発生器の無声放電空間で生じ、取り出せるオゾン濃度が決まる。

(1) 放電による紫外光の発光と水蒸気H₂O、窒素分子の電離メカニズム



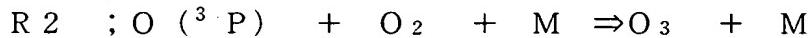
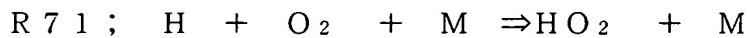
N₂^{*}；窒素の励起

窒素ガスによる紫外光、



(2-1) NO₂の熱触媒化学反応によるオゾンの生成メカニズム

【0106】



【0107】

二酸化窒素NO₂と、窒素の励起による300nm付近の紫外光とで、酸素原子O(^3P)が出来(R6の反応)、生成された酸素原子O(^3p)が酸素分子O₂との三体衝突により、オゾンが生成される(R2の反応)。R6の反応結果で生成した一酸化窒素NOは、R71反応で生成したHO₂ラジカルと反応して二酸化窒素NO₂が再生される(R81の反応)。

つまり、原料ガスが無声放電空間を通過する時間の間、二酸化窒素NO₂はR6→R71→R81→R6の反応サイクルを繰り返し再生される。

また、無声放電空間を通過する時間に同時に生成された酸素原子O(^3P)は酸素分子との三体衝突(R2の反応)でオゾンガスが生成される。

(2-2) NO₂の光触媒反応によるオゾンの生成メカニズム

【0108】



【0109】

二酸化窒素NO₂と、アルゴン等の放電光や窒素の放電光による300nm付近の紫外光とで、二酸化窒素NO₂が励起状態NO₂^{*}になる。(H1の反応) 励起されたNO₂^{*}は酸素分子の解離エネルギー相当のエネルギーを酸素分子に与え酸素原子O(^3P)に解離し、二酸化窒素自身は基底状態のNO₂に戻る。

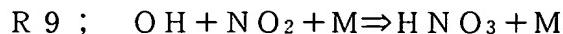
生成された酸素原子O(^3p)と酸素分子O₂との三体衝突により、オゾンが生成される(R2の反応)。基底状態のNO₂は再び上記放電光による300nm付近の紫外光により再度励起状態NO₂^{*}になる。

つまり、原料ガスが無声放電空間を通過する時間の間、二酸化窒素 NO_2 は $\text{H}_1 \rightarrow \text{H}_2$ → H_1 の反応サイクルを繰り返し再生される。

また、無声放電空間を通過する時間に同時に生成された酸素原子 O (${}^3\text{P}$) は酸素分子との三体衝突 (R 2 の反応) でオゾンガスが生成される。

【0110】

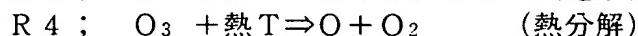
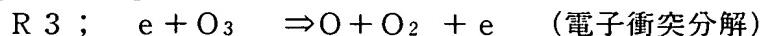
(3) NO_2 による硝酸の生成メカニズム



二酸化窒素 NO_2 はオゾンを生成すると同時に、硝酸 HNO_3 も同時に生成され (R 9 の反応)、酸素原子の生成を抑制し、オゾンの生成効率 η を下げる。

(4) オゾン分解のメカニズム

【0111】



【0112】

R 2 の反応で生成したオゾンは、無声放電空間で電子衝突によって分解 (R 3 の反応)、熱によって分解 (R 4 の反応) および水分、 NO_x 等の不純物等によって分解 (R 5 の反応) する。

そのため、オゾン発生器から取り出せるオゾンは下記のようになり、図27のオゾン濃度特性のように、オゾン生成効率 η 特性 (破線) に比べ、飽和する特性になる。

$$\begin{aligned} \text{取り出せるオゾン濃度} &= (\text{オゾン生成量}) - (\text{オゾン分解量}) \\ &= (\text{R } 2 - \text{R } 9) - (\text{R } 3 + \text{R } 4 + \text{R } 5) \end{aligned}$$

R 3 の反応は無声放電の注入電力に対してリニアで増加するが、R 9、R 4、R 5 の反応は注入電力の増大によってランプ関数的に増加するため、高濃度のオゾンガスが取り出せなくなる原因になる。

【0113】

取出せるオゾン濃度を高めるために R 3、R 4 を抑制する手段として、発生器内の放電ギャップ長を短ギャップ (0.1 mm以下) にすること、電極面を冷却することで、取出すオゾン濃度を高めることは既に提案されている。

また、取出せるオゾン濃度を高めるために R 5 を抑制する手段については高純度の原料ガスで、原料ガスの露点の良い (-50°C以下) の原料ガスを使用することはもう既に明らかな事実である。

【0114】

しかし、取出せるオゾン濃度を高めるためにオゾン生成量をアップさせる手段については全く考えられなかった。

この理由としてはオゾンが今まで放電の高エネルギーの電子衝突で酸素分子を解離し、オゾン原子とオゾン分子との三体衝突でオゾンが生成されると解釈されていたため、高エネルギー電子量は放電状態が決まれば、ほぼ一定でオゾン生成量が可変できないと思われていた。

また、生成されたオゾンが無声放電によってオゾン分子 O_3 が励起して O_3^* となり、その励起されたオゾン分子 O_3^* が電子衝突で酸素分子に戻り、取出せるオゾン濃度の経時的濃度低下が生じるとされていた。

その経時的濃度低下を抑制する手段として窒素ガスが有効であると考えられていた。

しかし、我々の実験からオゾン発生器を十分にクリーンにし、高純度酸素以外の不純物ガスが無視できるようにした状態で高純度酸素ガスを注入すると、オゾン濃度の低下は経時的な濃度低下ではなく、本質的な純酸素による濃度低下であることを新規に実験から見出した。

【産業上の利用可能性】

【0115】

この発明は、効率よくオゾンを発生させる高濃度のオゾン発生装置およびオゾン発生方

法に適用して好適である。

【図面の簡単な説明】

【0116】

【図1】この発明の実施の形態1におけるオゾン発生装置を示すガス系統図である。

【図2】実施の形態1におけるオゾン生成メカニズムを示しす模式図である。

【図3】実施の形態1におけるオゾン濃度特性を示す特性図である。

【図4】実施の形態1におけるオゾン濃度特性を示す特性図である。

【図5】実施の形態1におけるオゾン濃度特性を示す特性図である。

【図6】実施の形態1におけるオゾン濃度特性を示す特性図で、図5の拡大特性図である。

【図7】実施の形態1における二酸化窒素の添加率と生成されたオゾン濃度との関係を示す特性図である。

【図8】実施の形態1における窒素ガスを添加した場合の、放電による二酸化窒素の生成割合を示す特性図である。

【図9】実施の形態2におけるオゾン発生装置を示すガス系統図である。

【図10】実施の形態3におけるオゾン発生装置を示すガス系統図である。

【図11】実施の形態4におけるオゾン発生装置を示すガス系統図である。

【図12】実施の形態5におけるオゾン発生装置を示すガス系統図である。

【図13】実施の形態6におけるオゾン発生装置を示すガス系統図である。

【図14】実施の形態7におけるオゾン発生装置を示すガス系統図である。

【図15】実施の形態8におけるオゾン発生装置を示すガス系統図である。

【図16】実施の形態9におけるオゾン発生装置を示すガス系統図である。

【図17】実施の形態10におけるオゾン発生装置を示すガス系統図である。

【図18】実施の形態11におけるオゾン発生装置を示すガス系統図である。

【図19】この発明の光触媒物質の有無によるオゾン濃度特性を示す特性図である。

【図20】この発明の二酸化窒素量又は窒素量に対するオゾン濃度特性を示す特性図である。

【図21】この発明のオゾン濃度に対するオゾン反応特性を示す特性図である。

【図22】この発明のオゾン濃度に対するオゾン水濃度を示す特性図である。

【図23】この発明のオゾン発生装置を説明する構成図である。

【図24】この発明を説明するオゾン濃度特性を示す特性図である。

【図25】この発明を説明するオゾン濃度特性を示す特性図である。

【図26】この発明における窒素添加率0.1%の放電電力密度とオゾン濃度低下割合を示す特性図である。

【図27】この発明におけるW/Qに対するオゾン濃度特性を示す特性図である。

【図28】この発明における窒素添加率 γ に対するオゾン生成効率 η (mg/J) の特性を示す特性図である。

【図29】酸素ガスが解離可能となる、光波長と酸素分子のエネルギー吸収係数を示す特性図である。

【符号の説明】

【0117】

100 A種原料供給系

200 B種原料供給系

10 高純度酸素ボンベ

12 窒素または酸化化合物ガス(第2原料ガス)ボンベ

20 希ガス(第3原料ガス)

101 第1, 第2原料混合ガス専用ボンベ

103 第1, 第2, 第3原料ガス専用ボンベ

2000 補助ボンベ

13, 14, 21 減圧弁

15, 16, 22 開閉弁

19, 23 流量調整器(MFC)

300 オゾン発生器

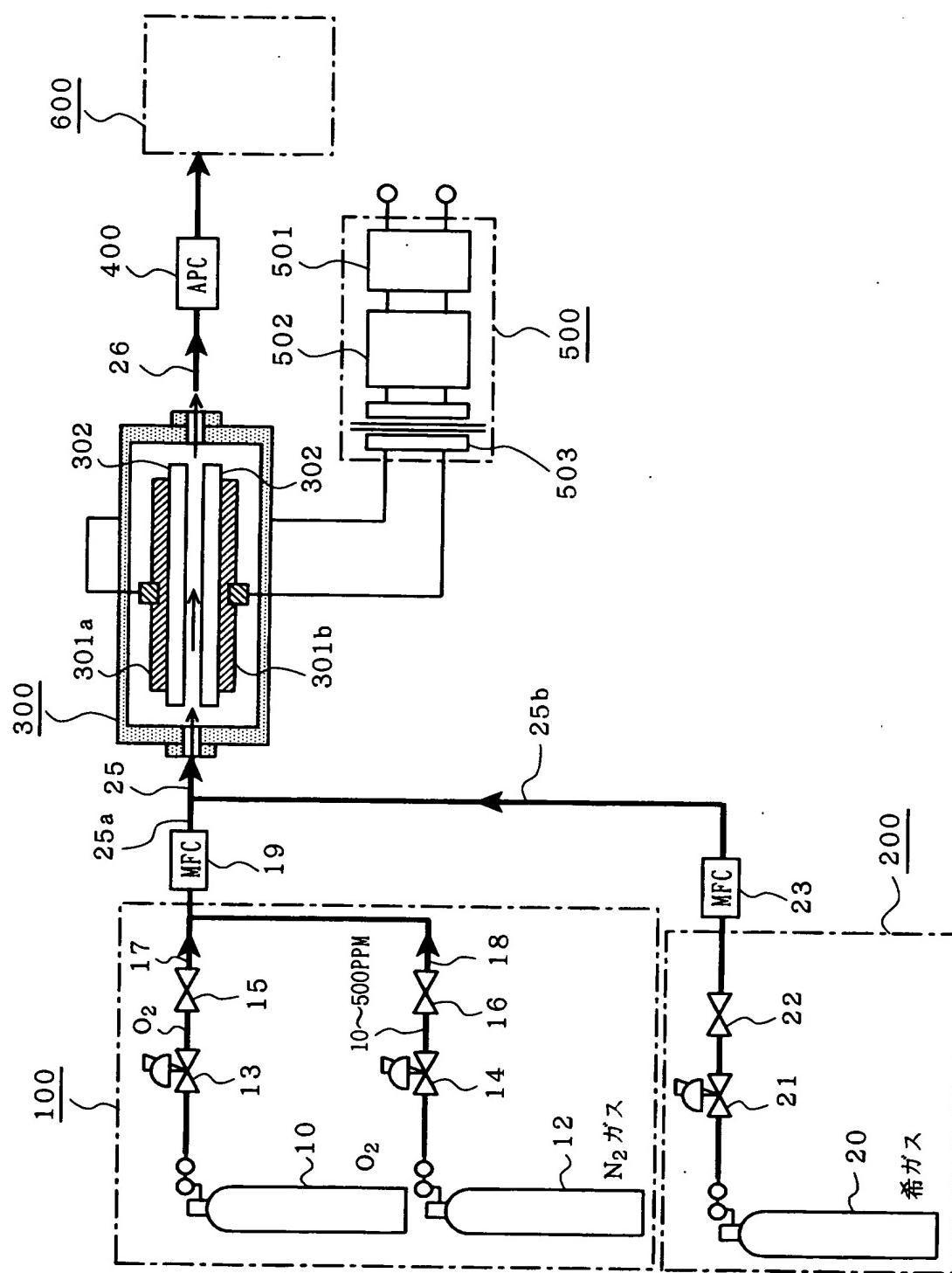
301a, 301b 電極

302, 302A 誘電体
500 オゾン電源
502 インバータ部

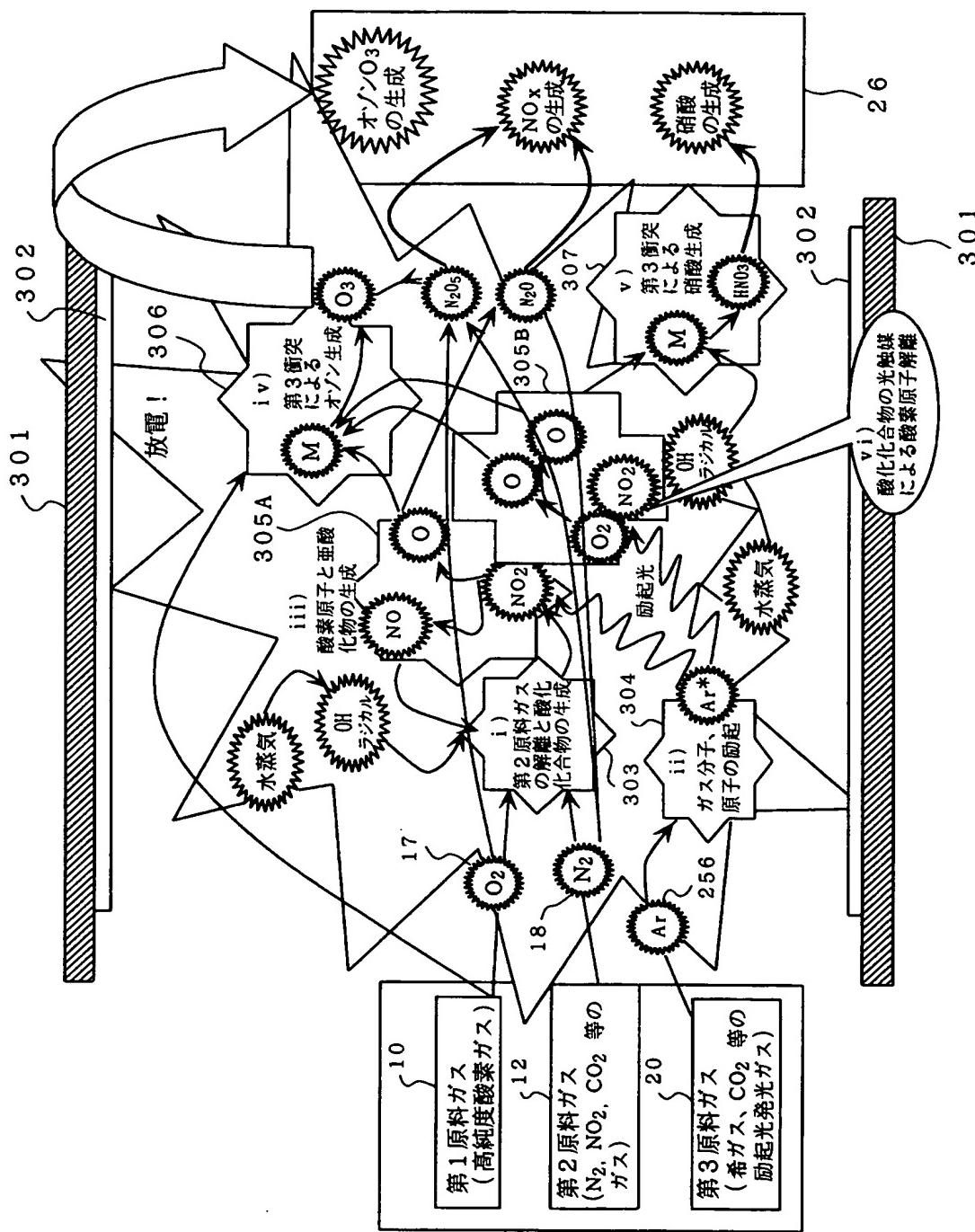
400 圧力調整器
501 コンバータ部
503 トランス部。

【書類名】図面

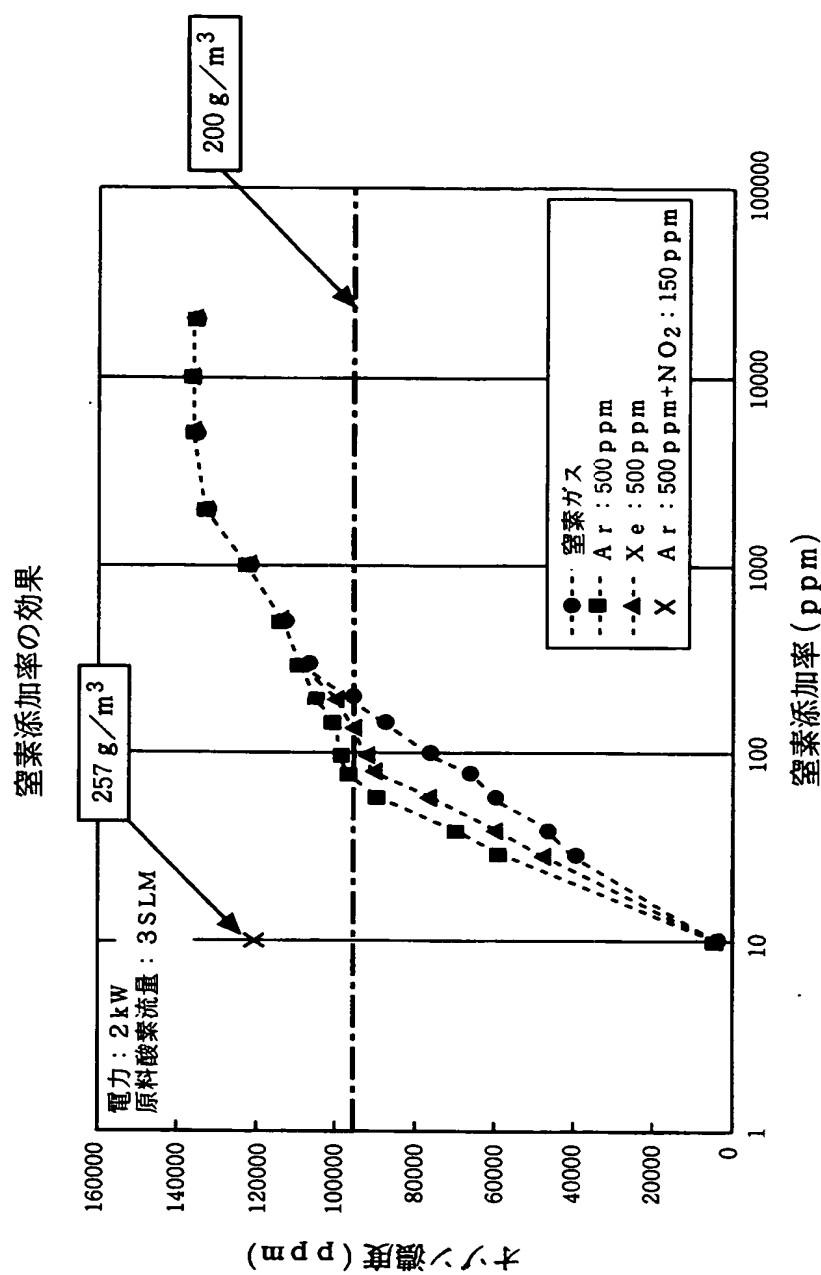
【図 1】



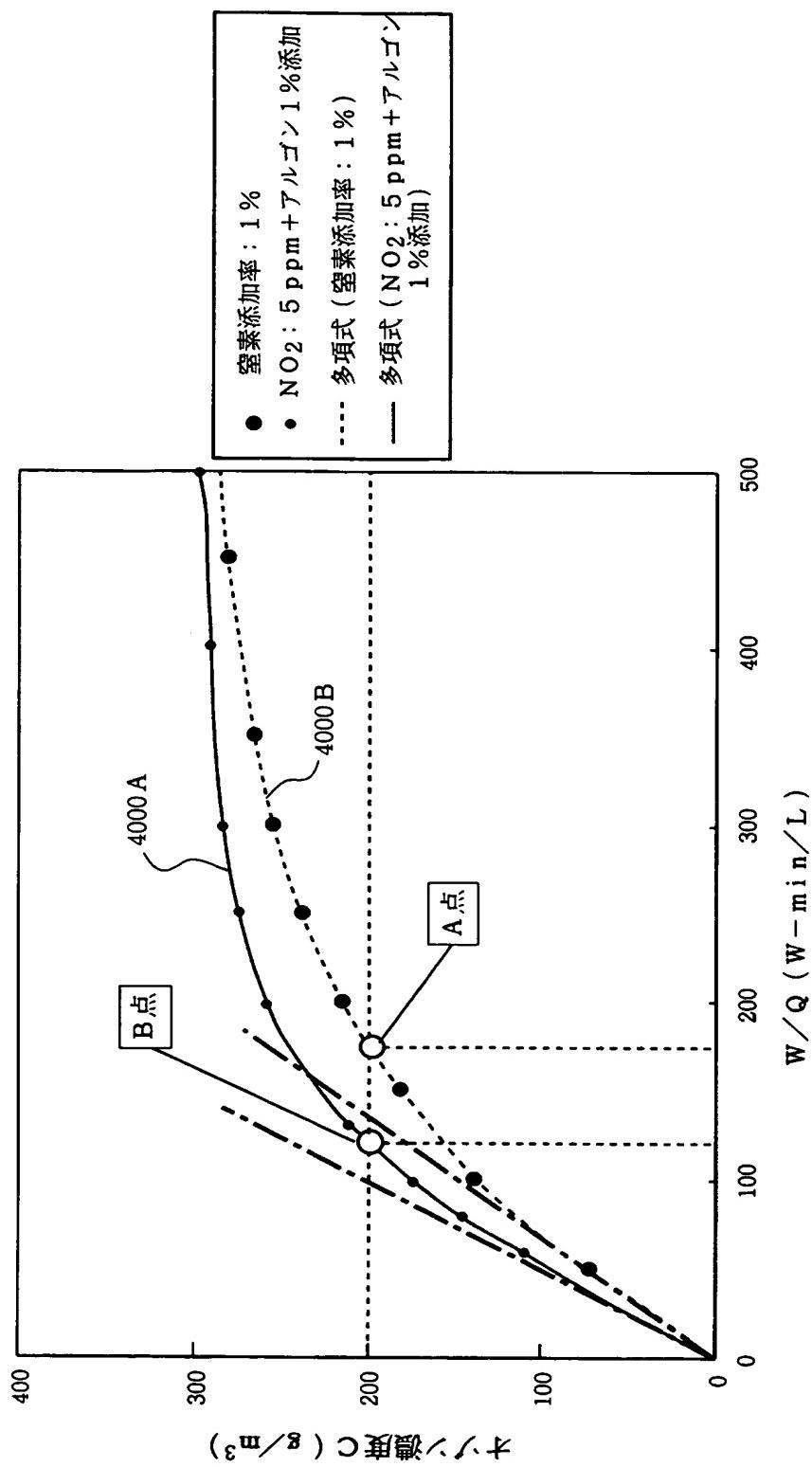
【図2】



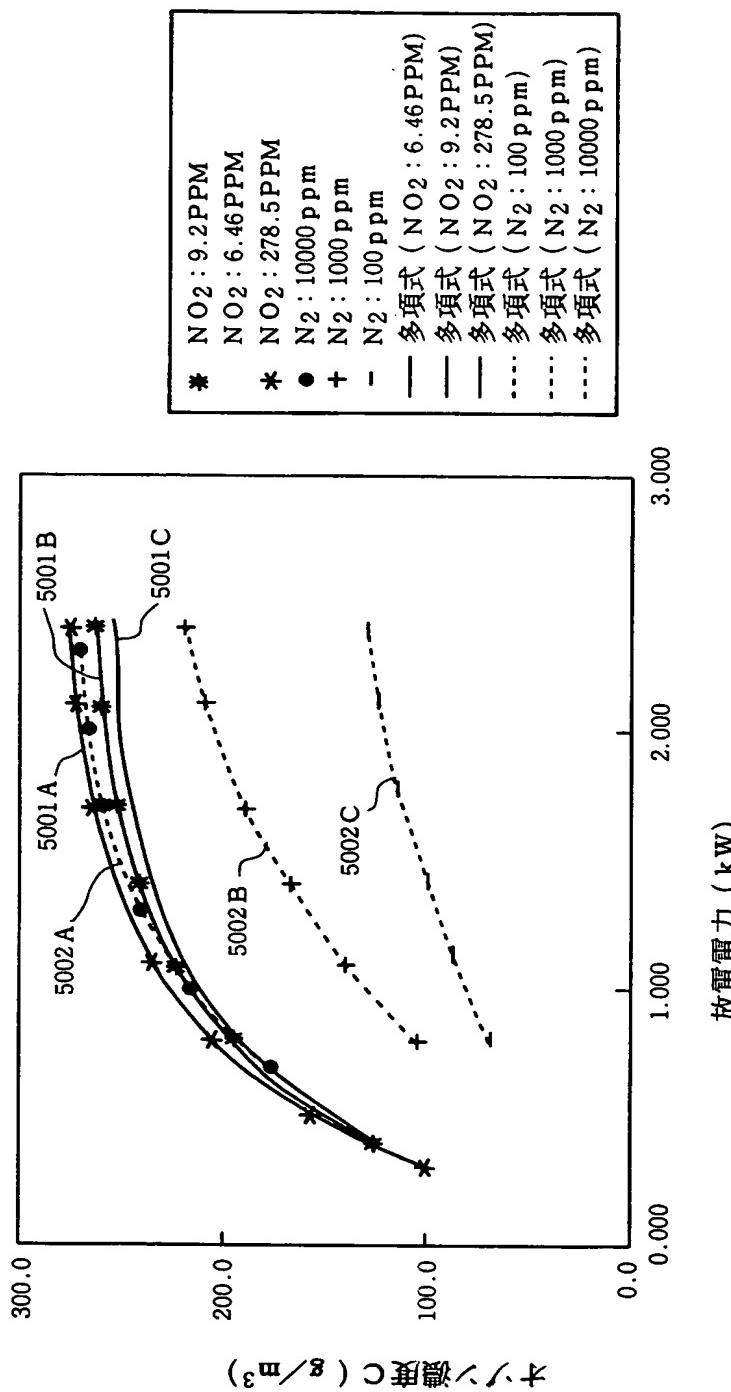
【図3】



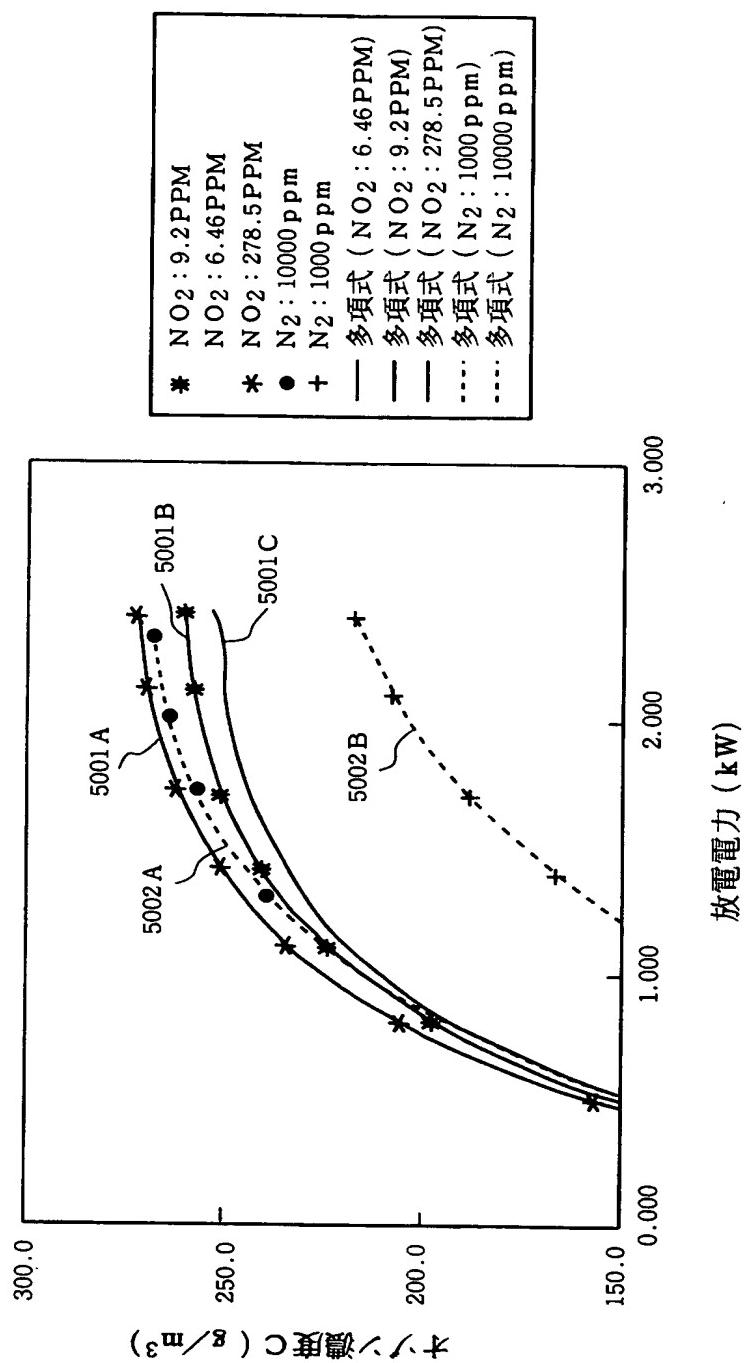
【図4】



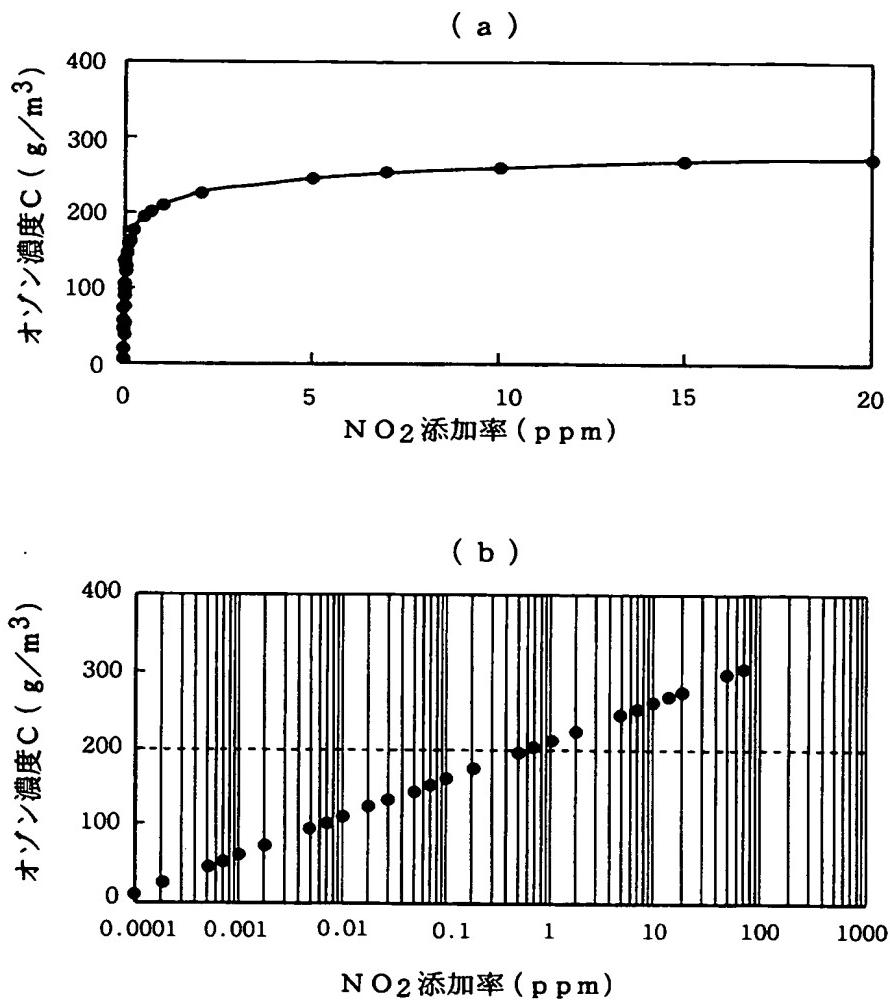
【図5】



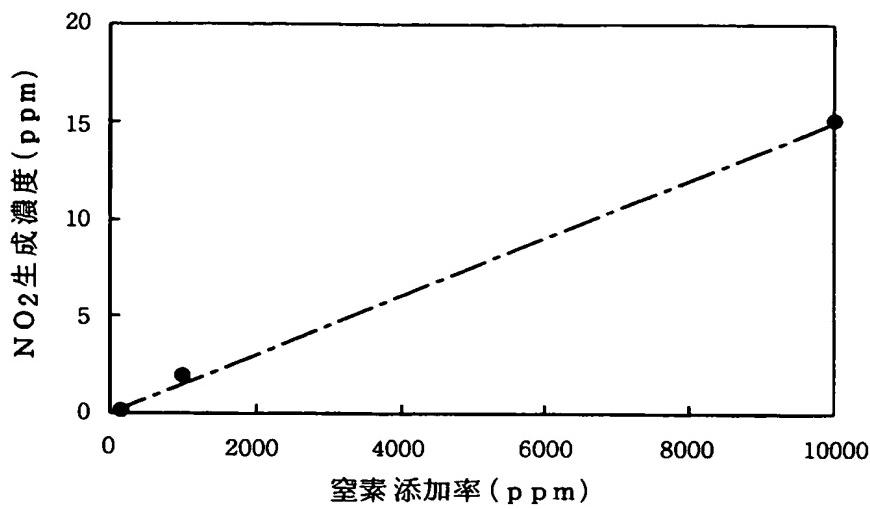
【図6】



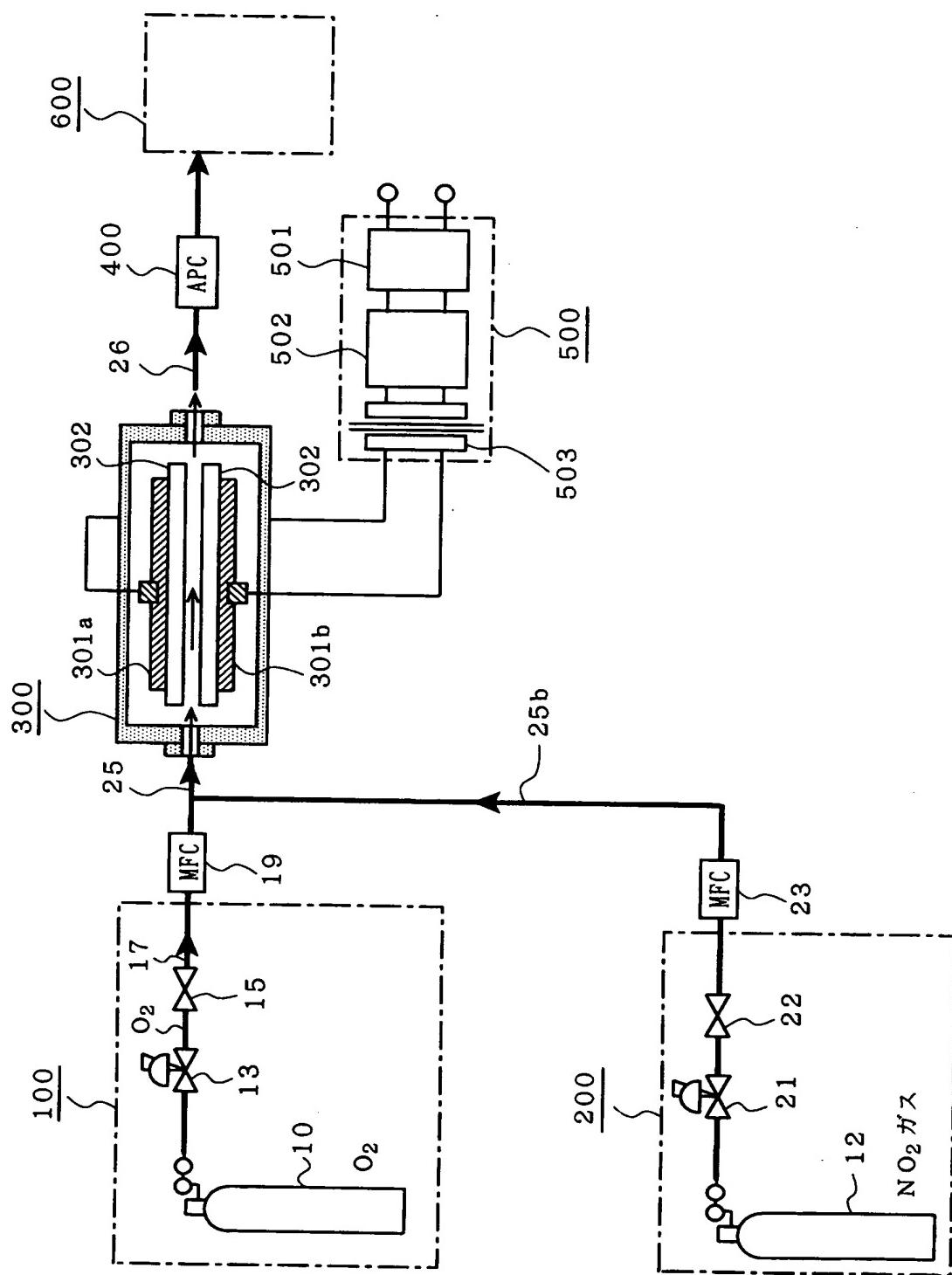
【図7】



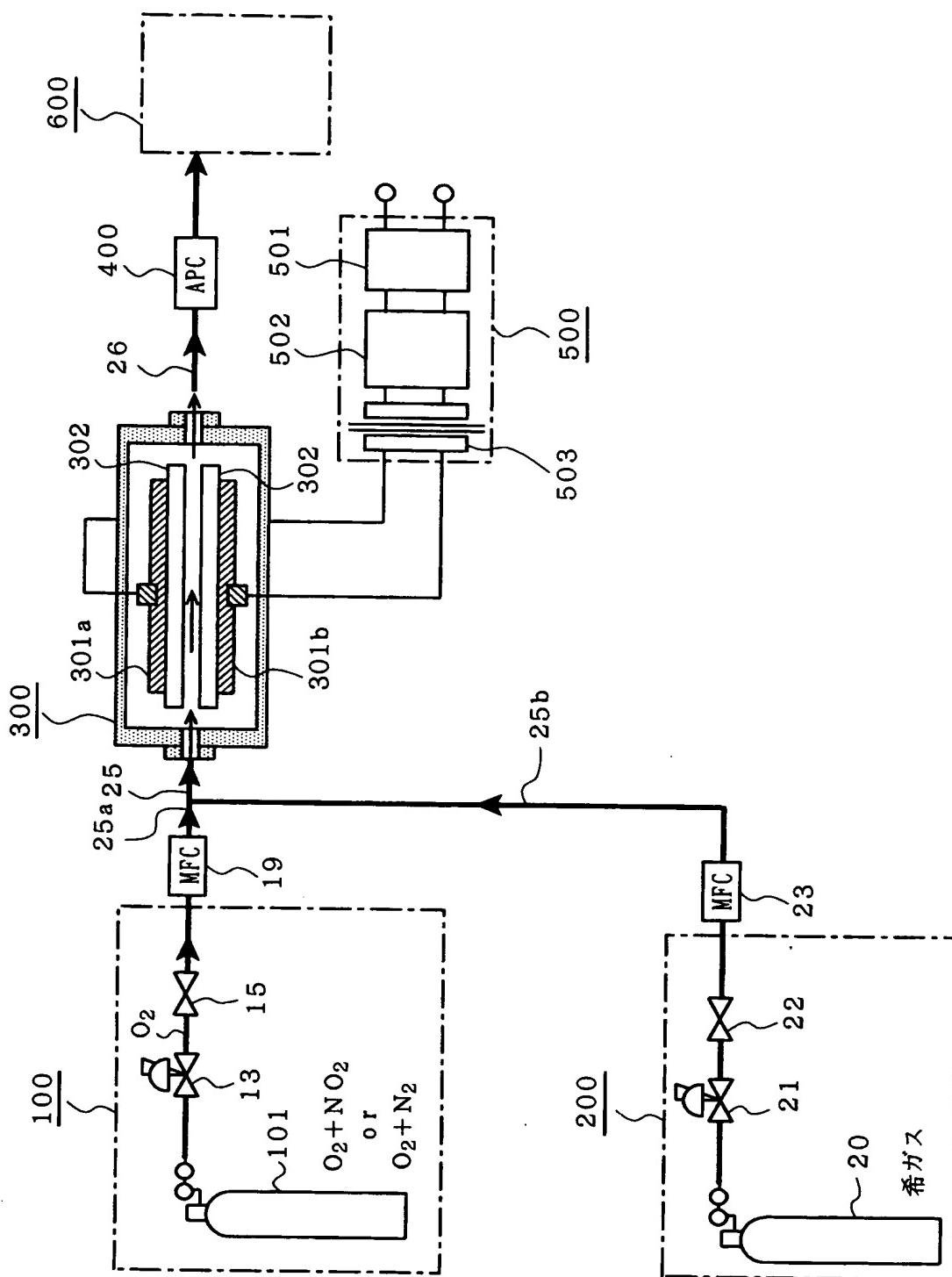
【図8】



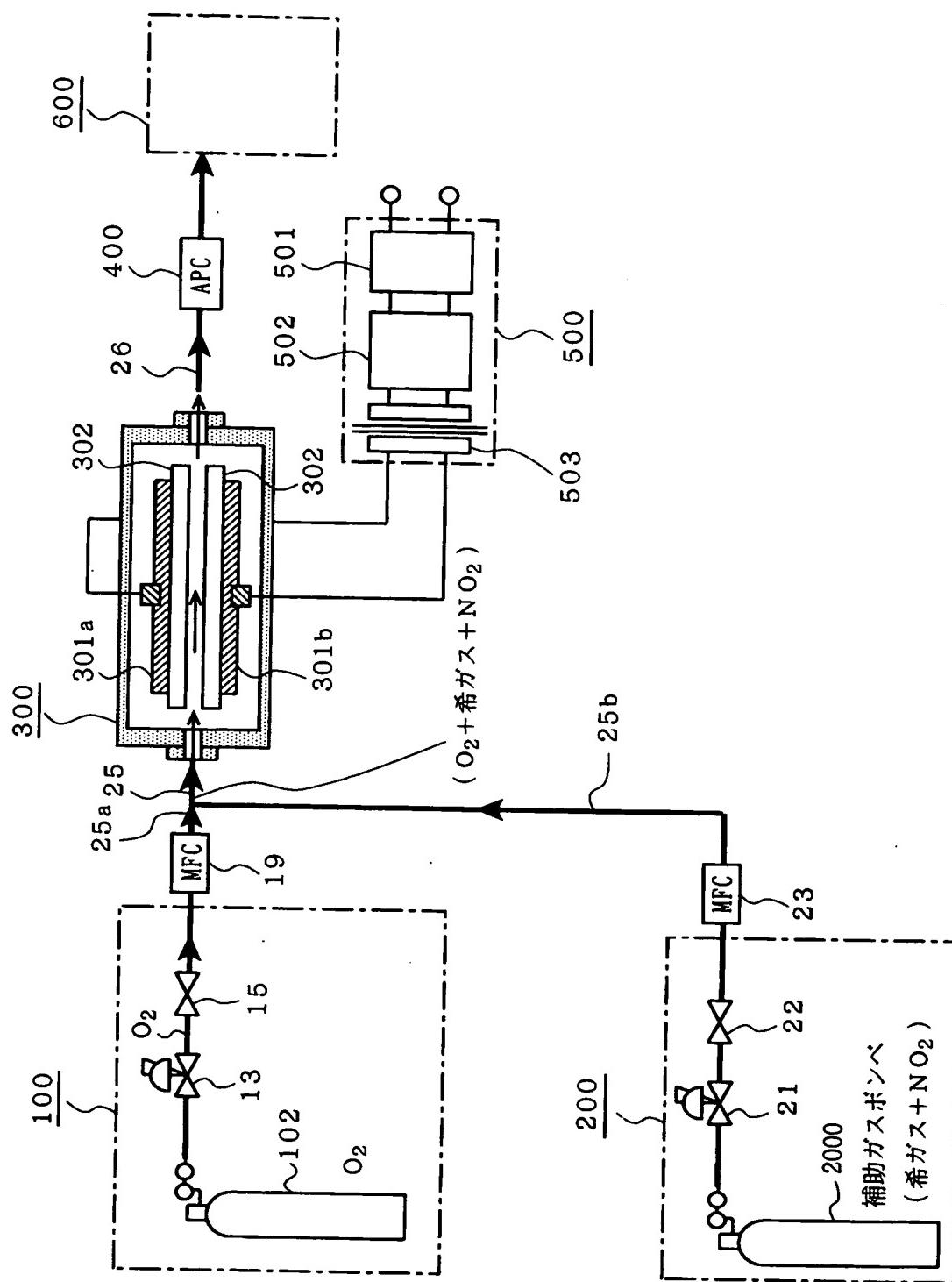
【図9】



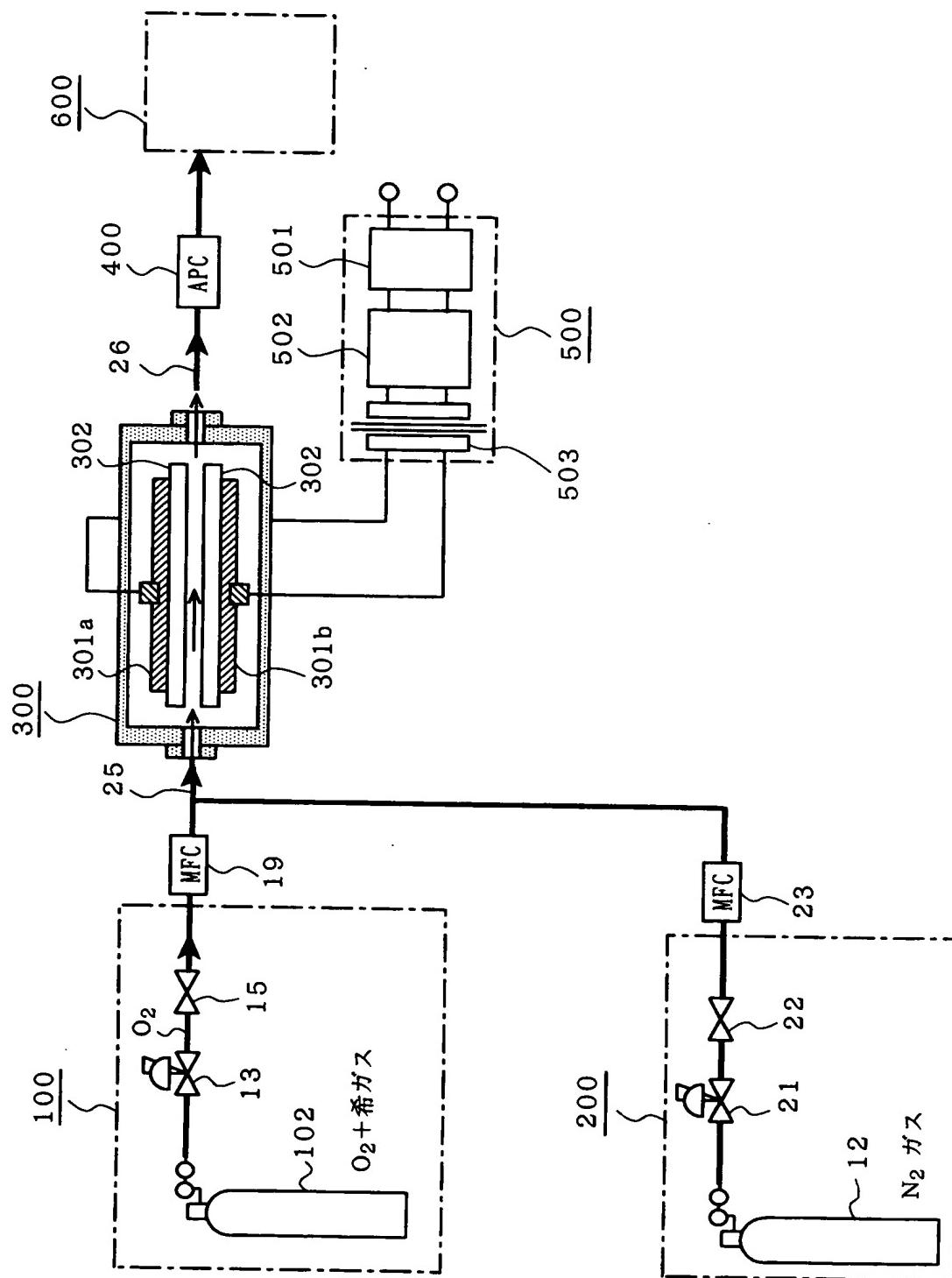
【図10】



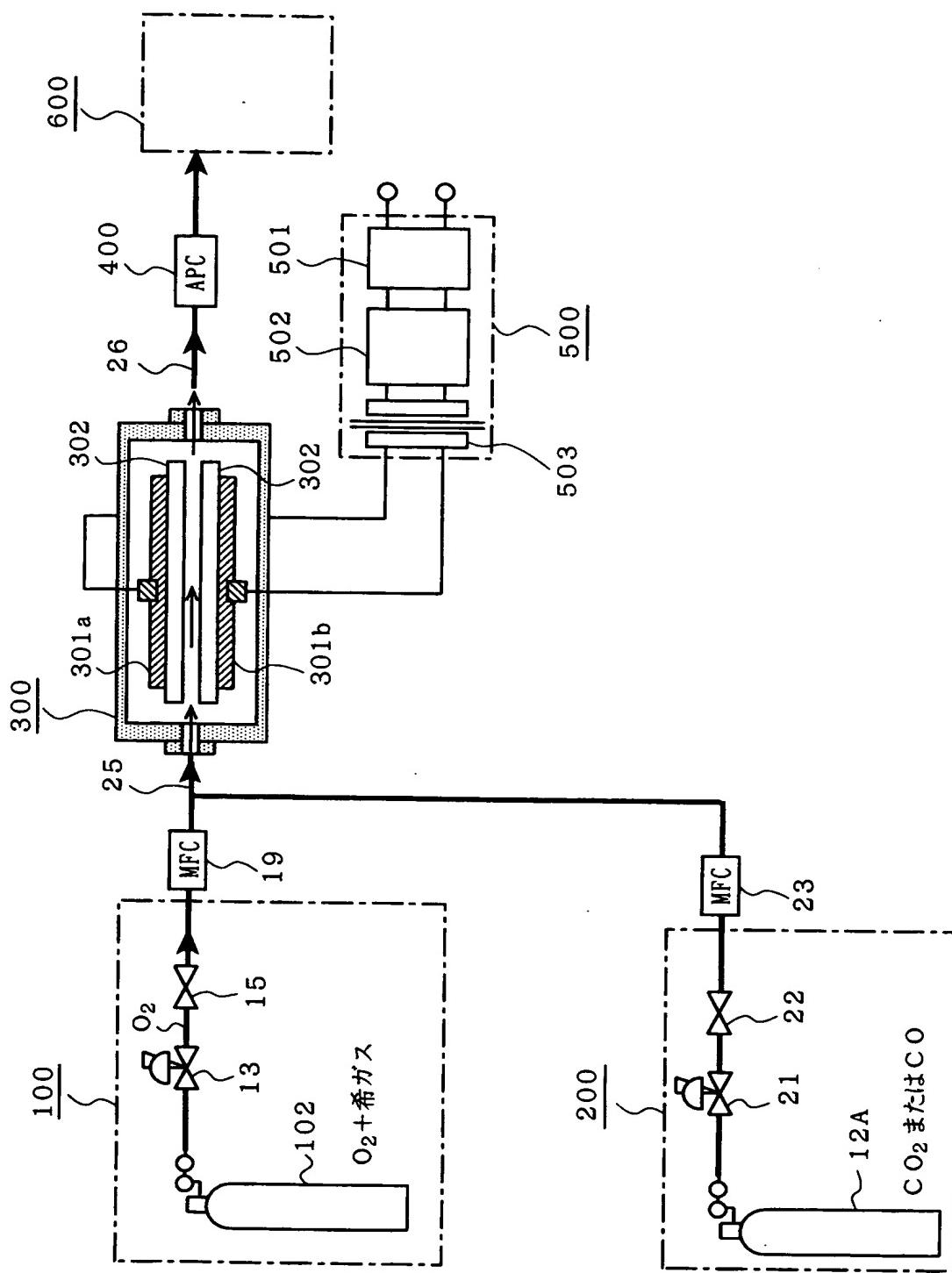
【図11】



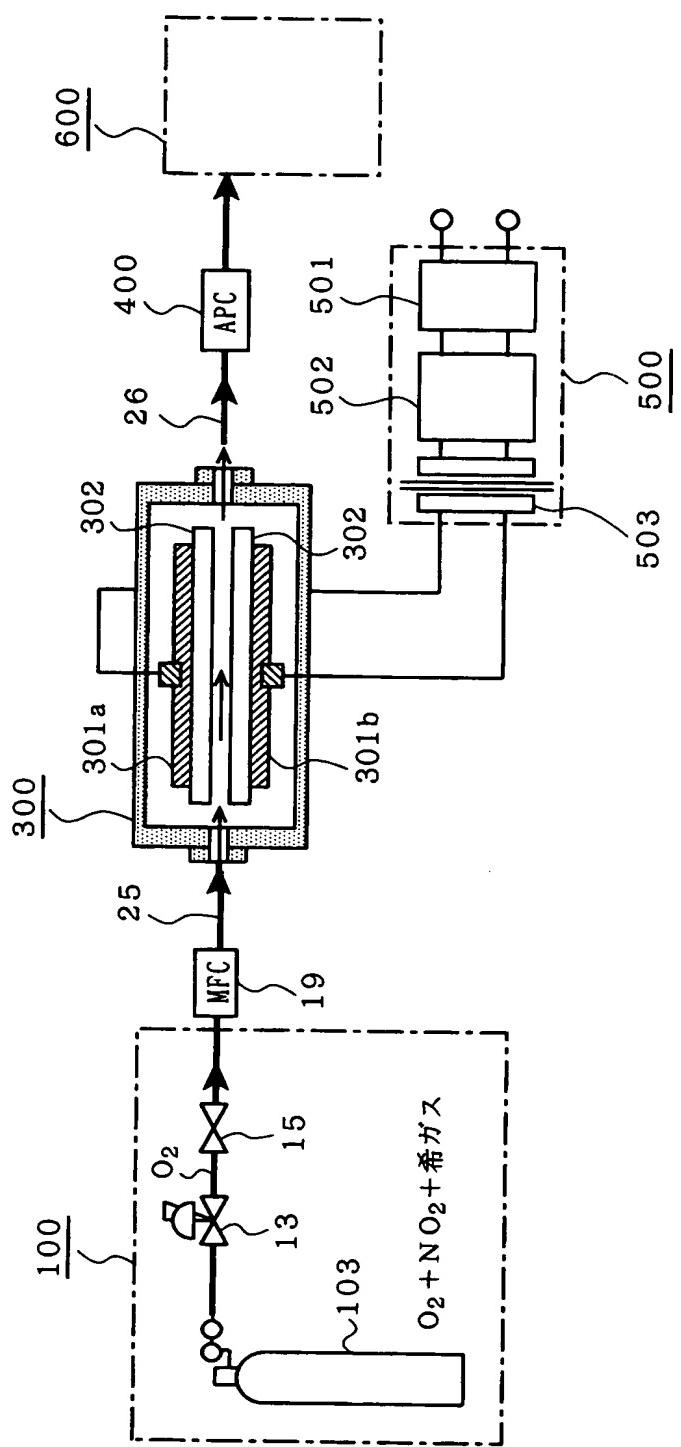
【図12】



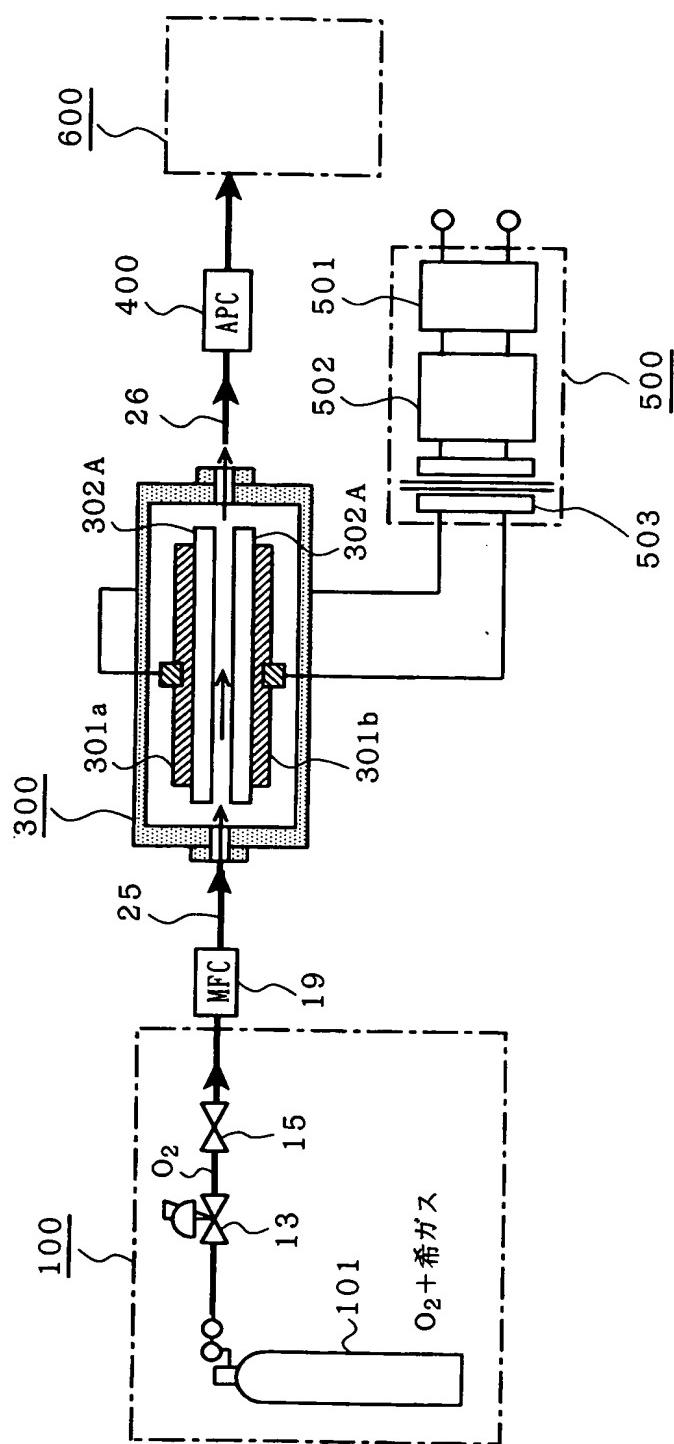
【図13】



【図14】

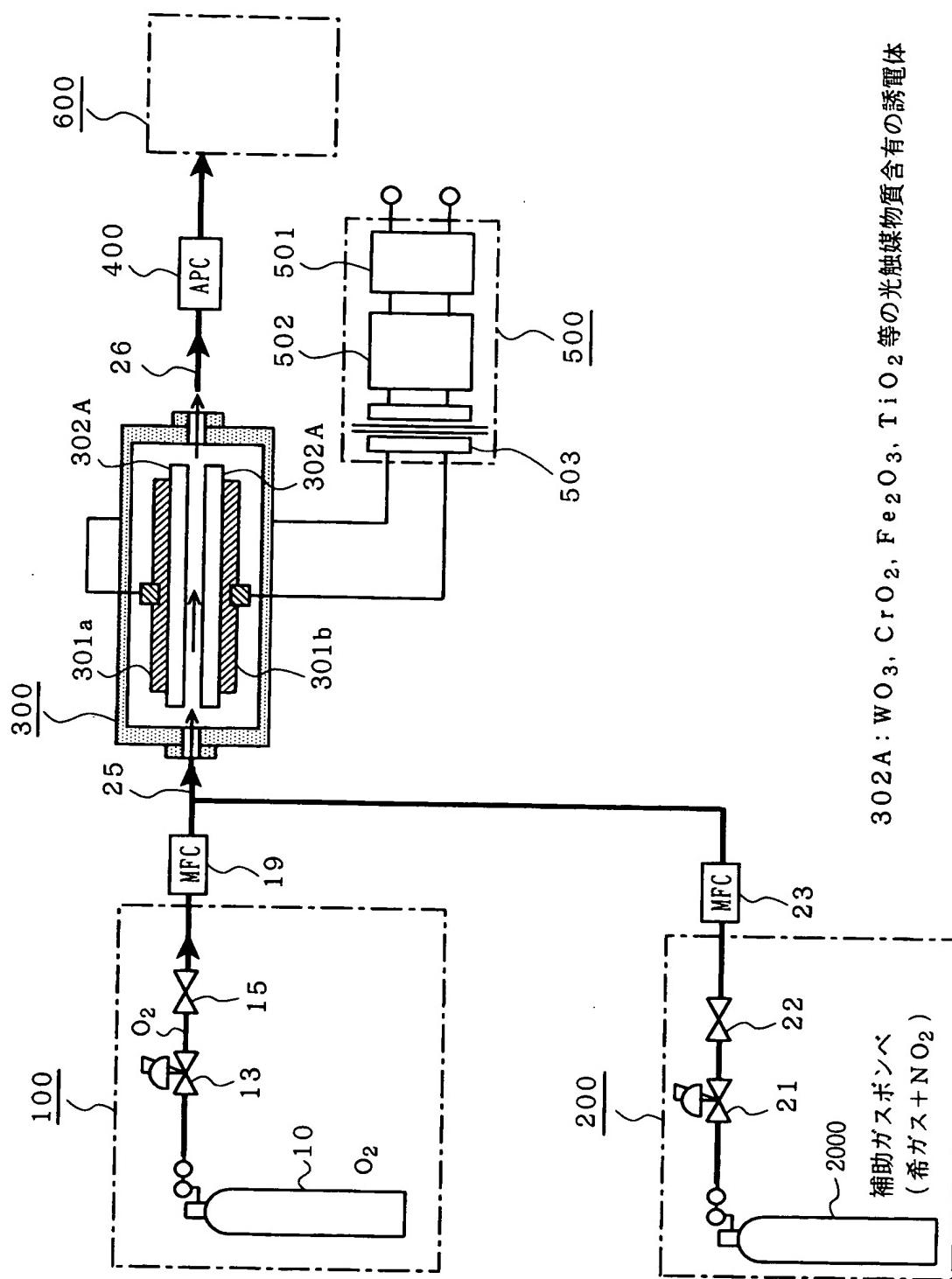


【図 15】

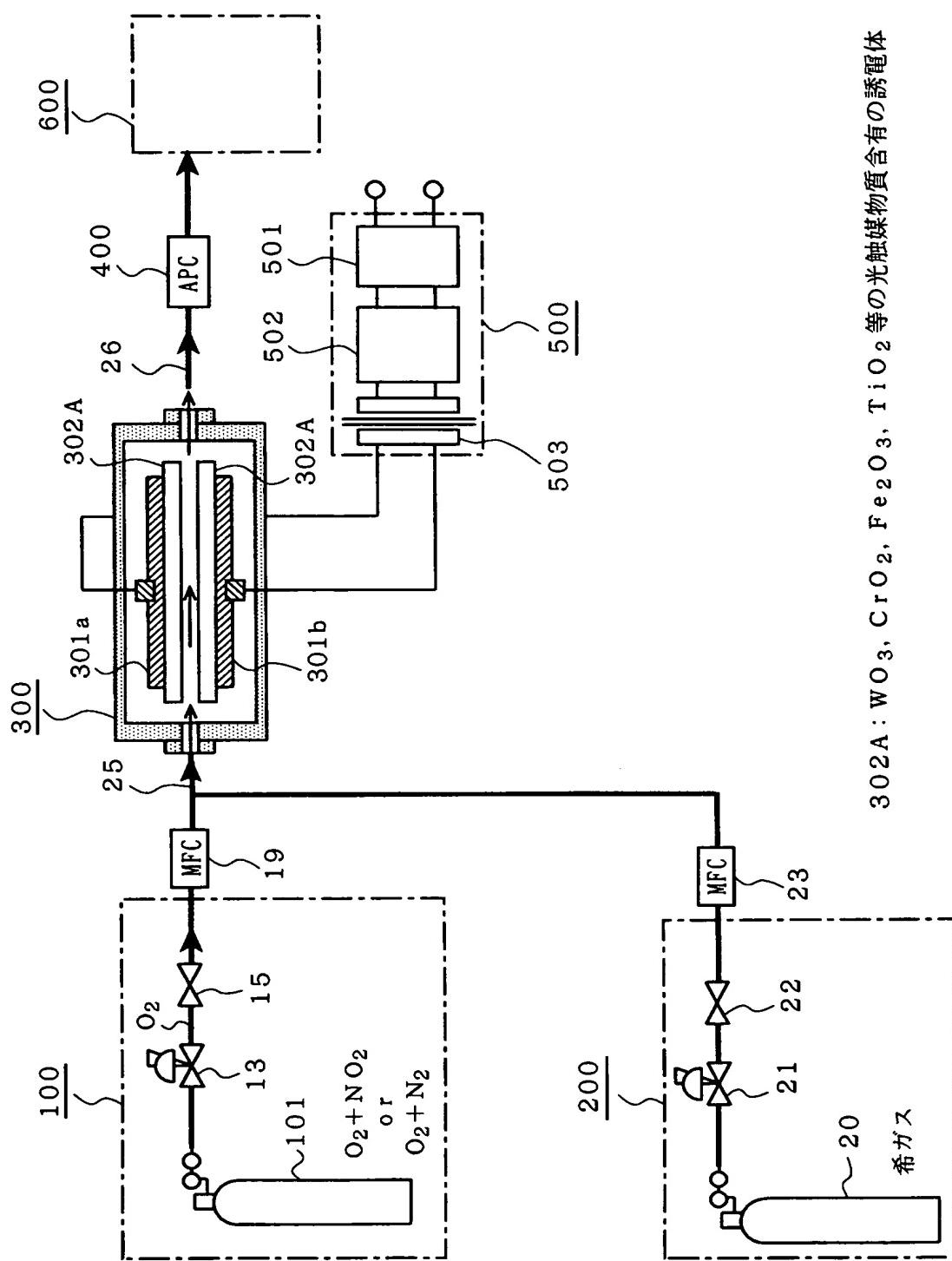


302A : TiO₂ 含有の誘電体

【図16】

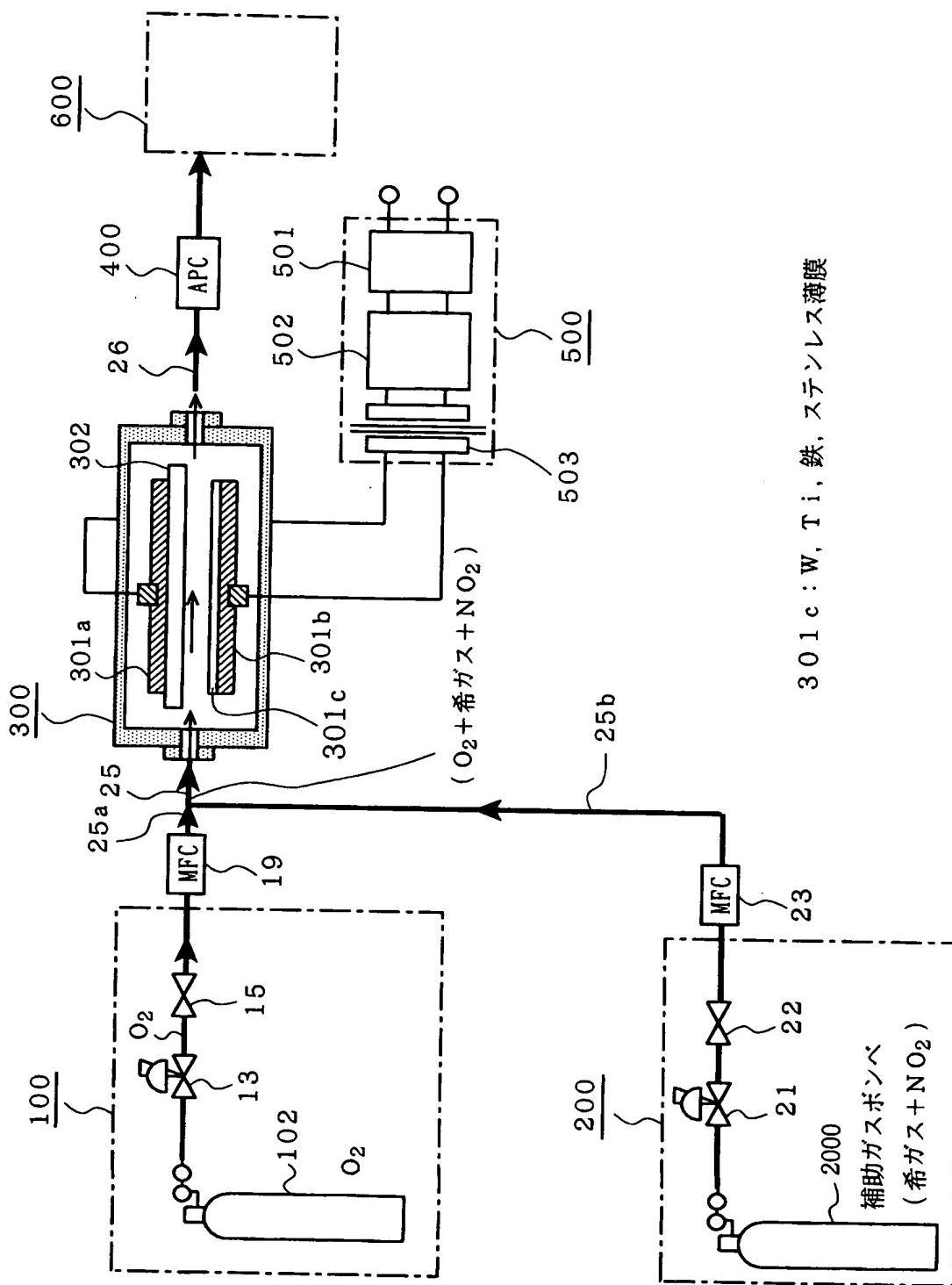


【図 17】

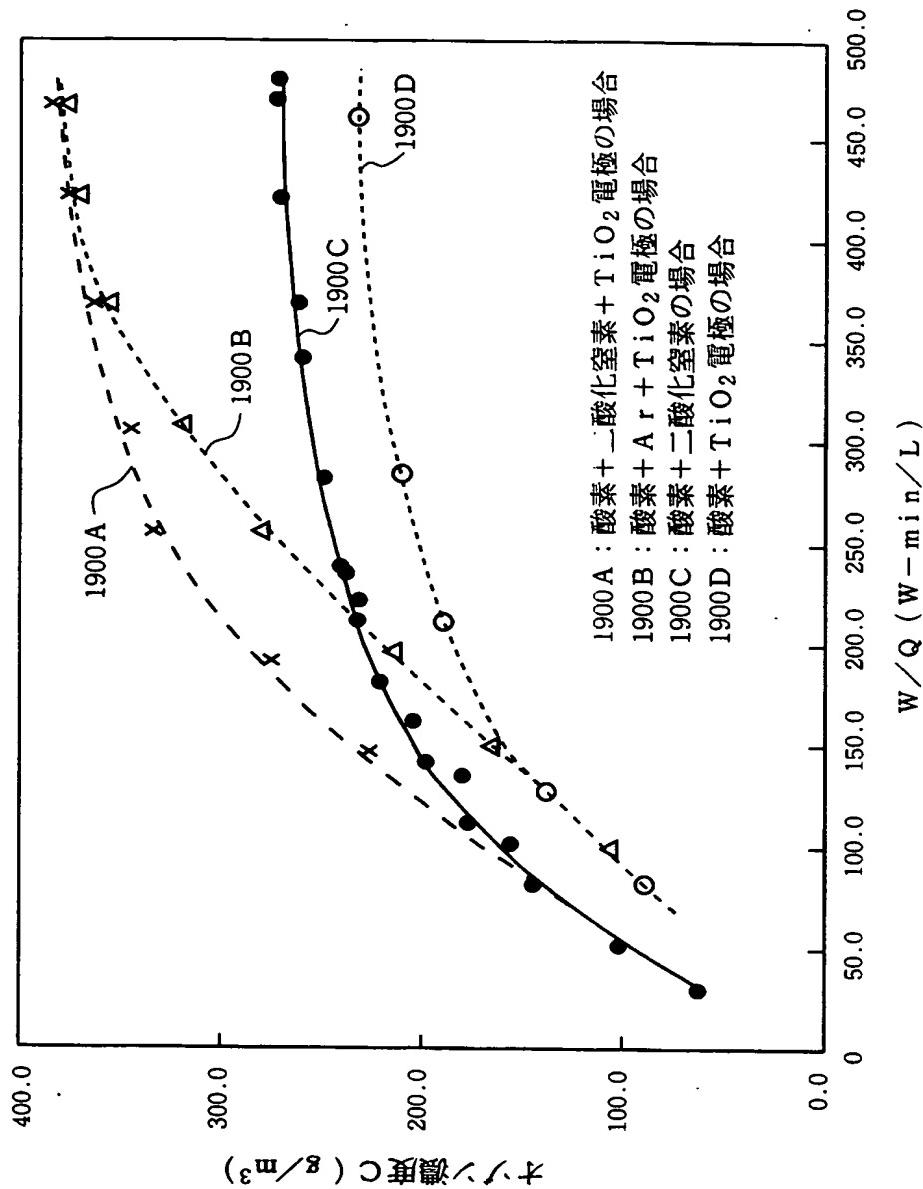


302A: WO_3 , CrO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 等の光触媒物質含有の誘電体

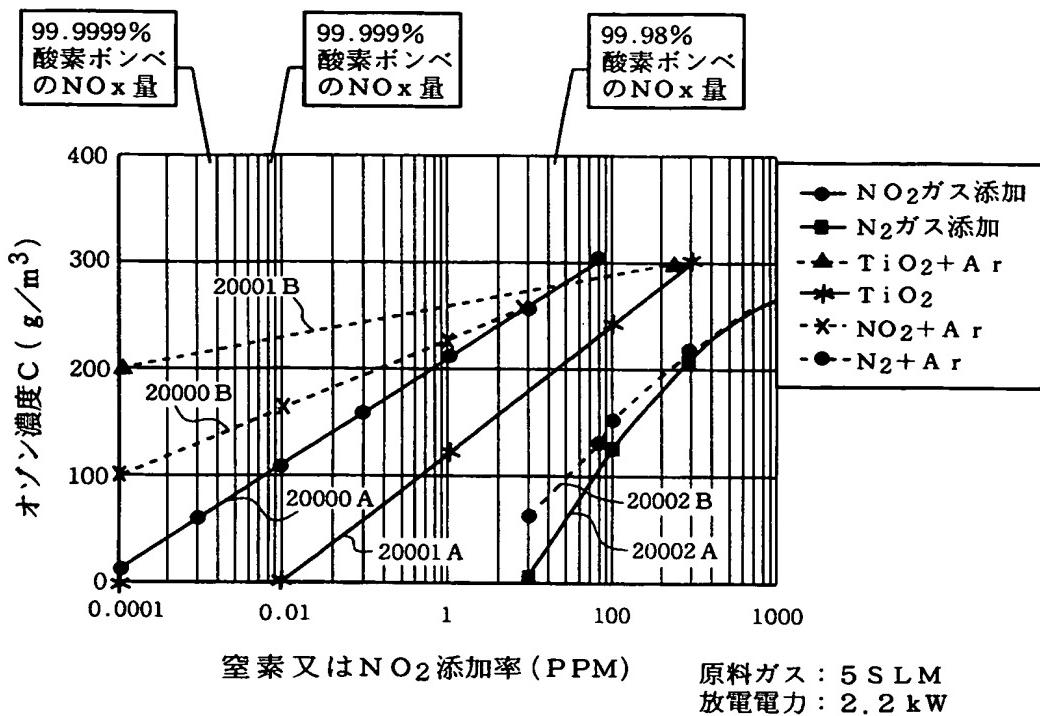
【図18】



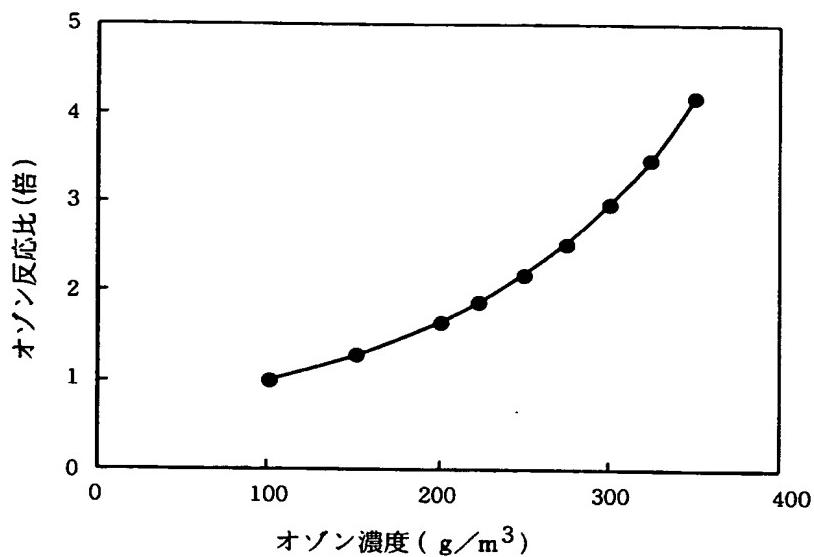
【図 19】



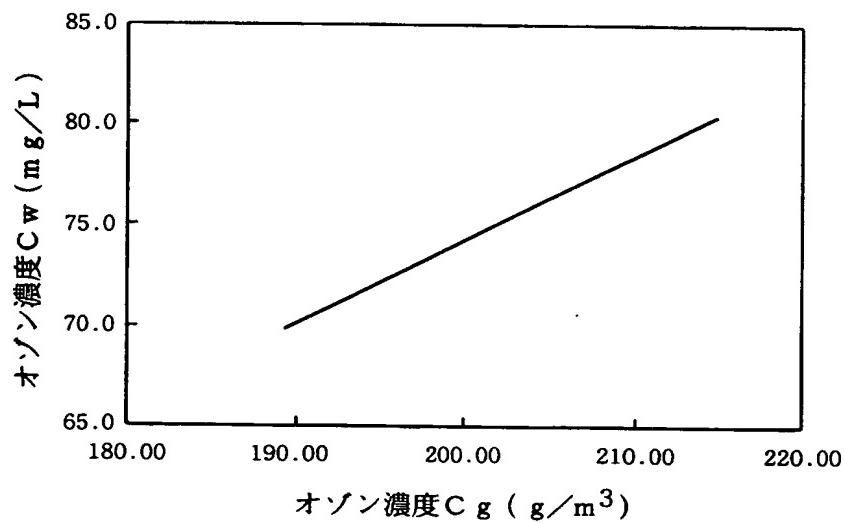
【図20】

2000 A : $\text{O}_2 + (\text{NO}_2)$ ガスを添加した場合2000 B : $\text{O}_2 + (\text{NO}_2 + \text{Ar})$ ガスを添加した場合2001 A : TiO_2 電極に $\text{O}_2 + (\text{N}_2)$ ガスを添加した場合2001 B : TiO_2 電極に $\text{O}_2 + (\text{N}_2 + \text{Ar})$ ガスを添加した場合2002 A : $\text{O}_2 + (\text{N}_2)$ ガスを添加した場合2002 B : $\text{O}_2 + (\text{N}_2 + \text{Ar})$ ガスを添加した場合

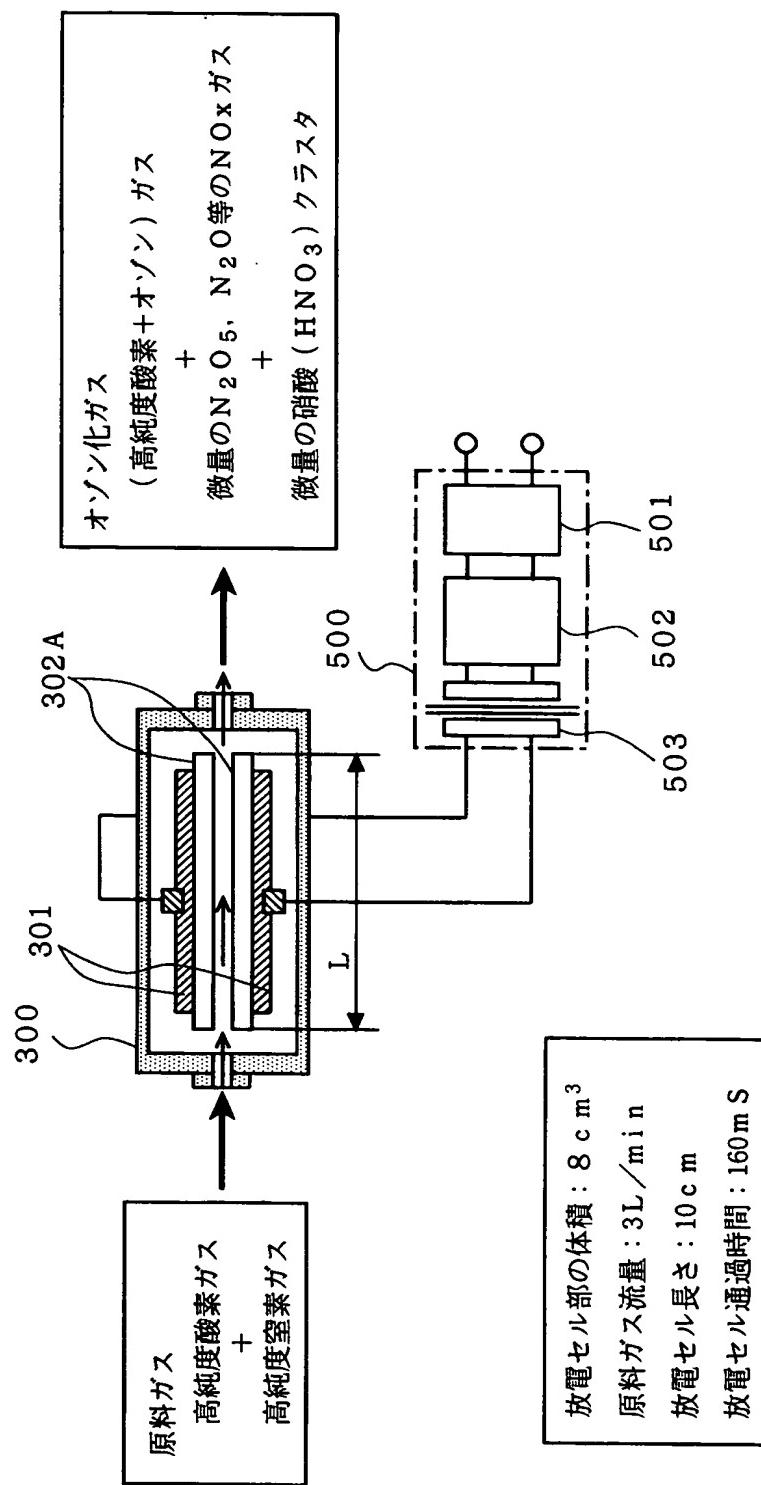
【図 2 1】



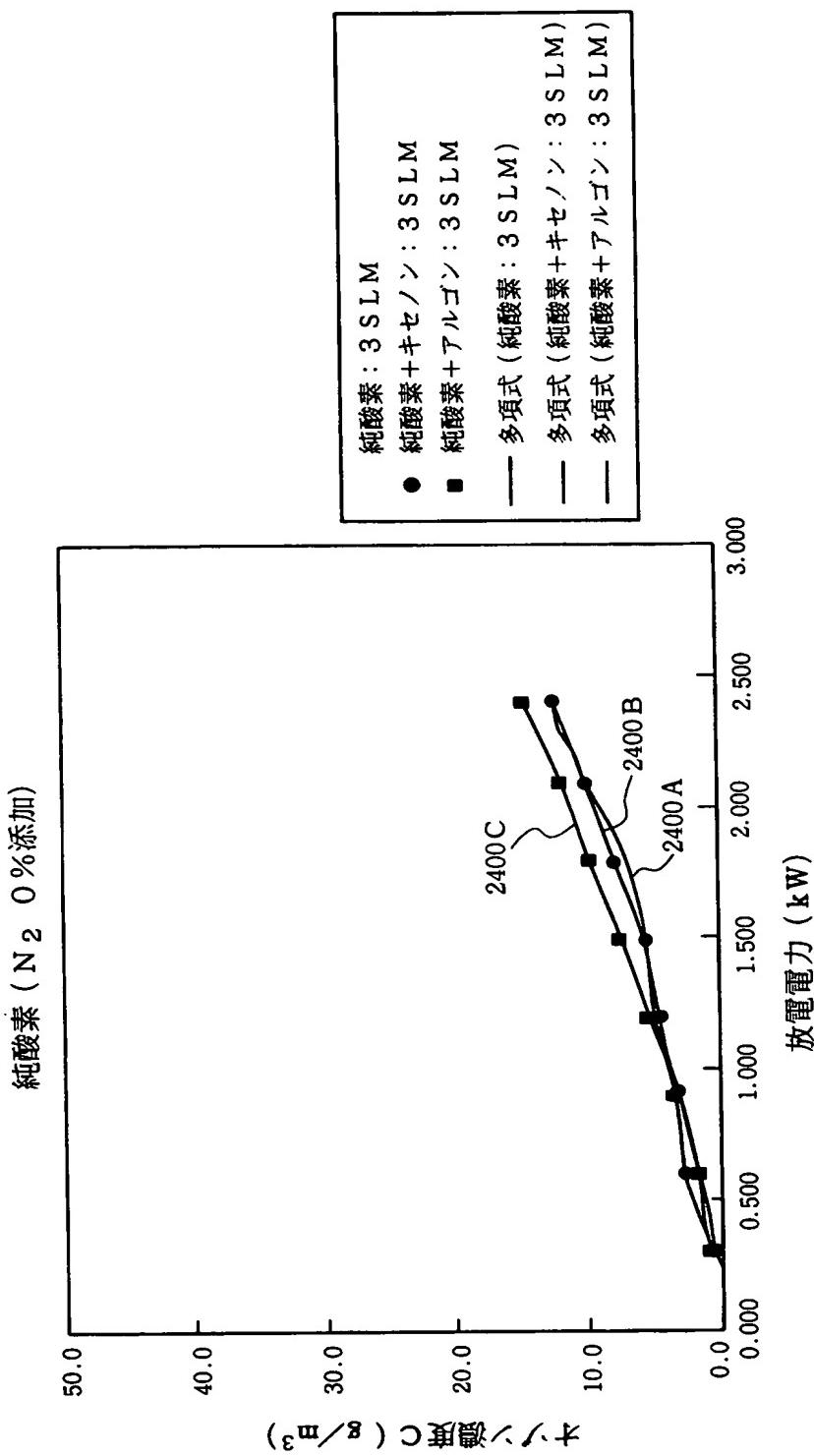
【図 2 2】



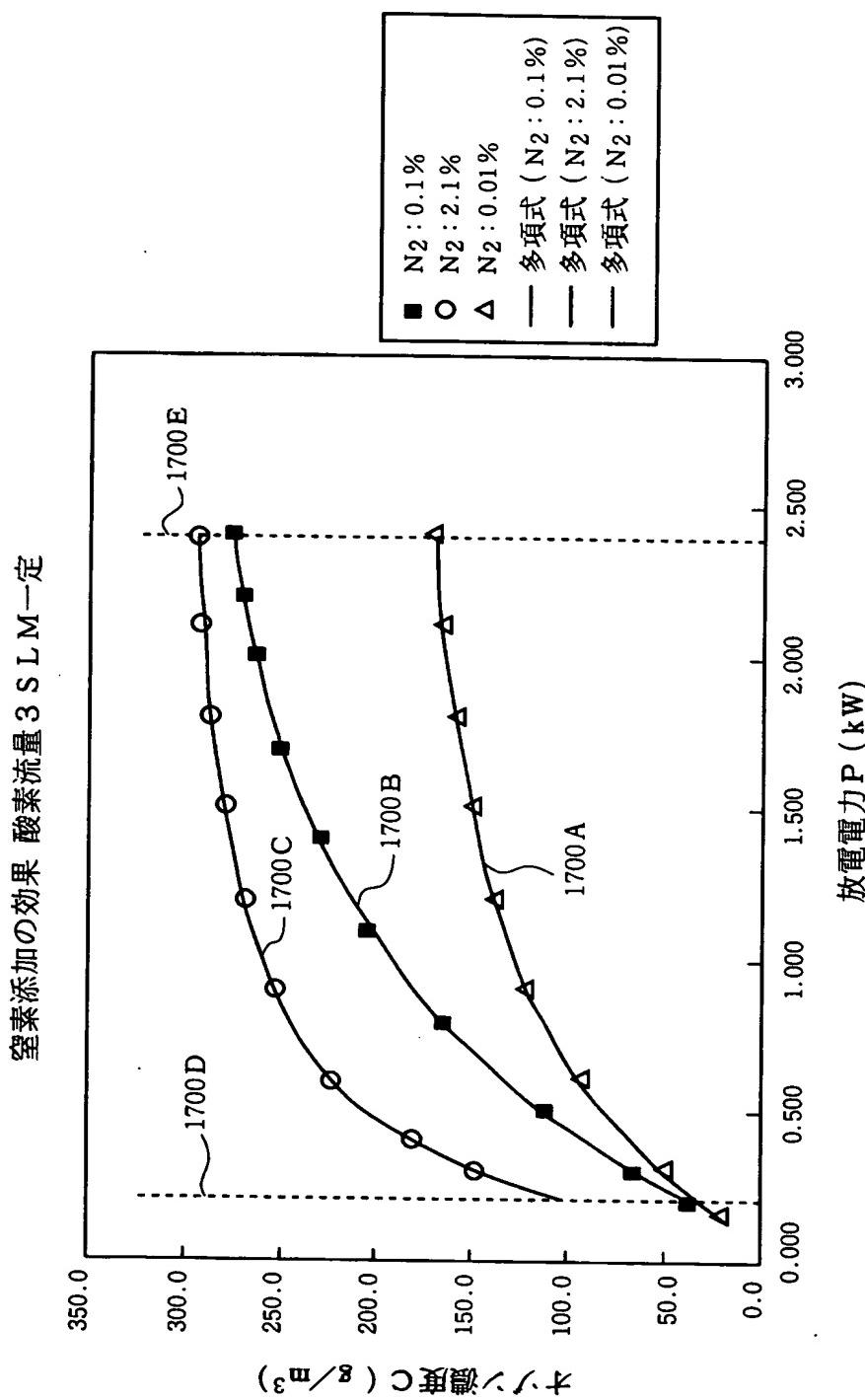
【図23】



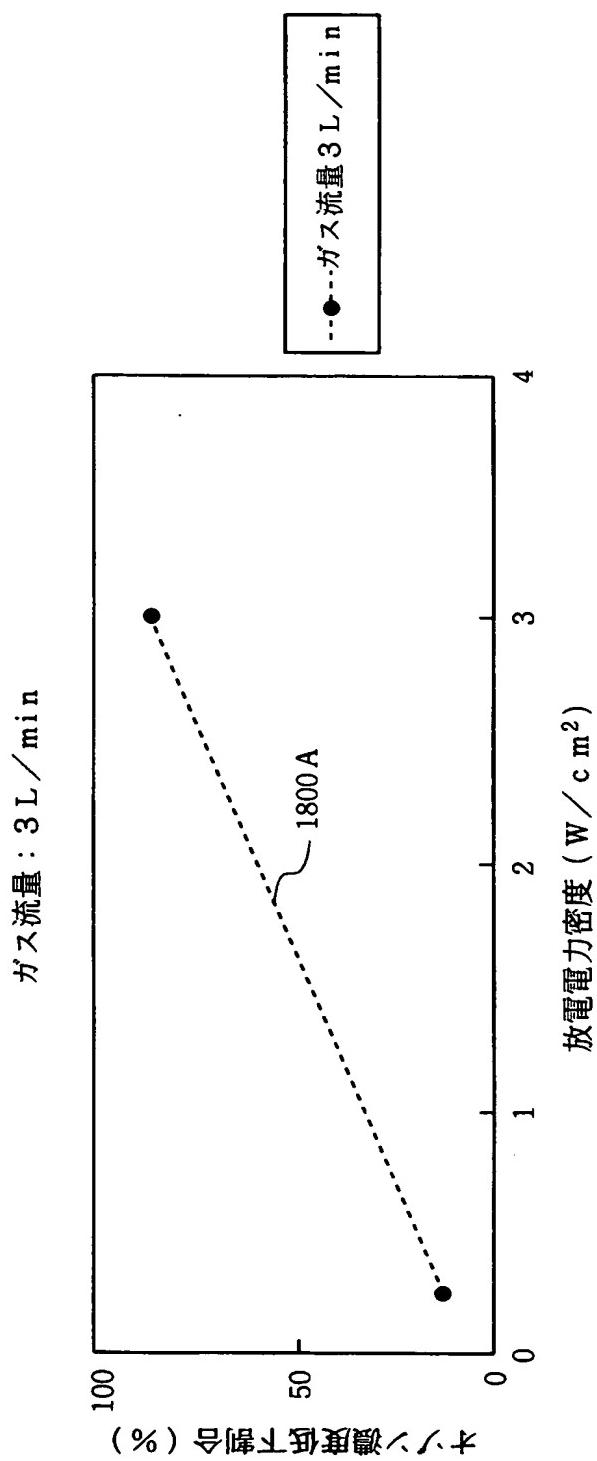
【図24】



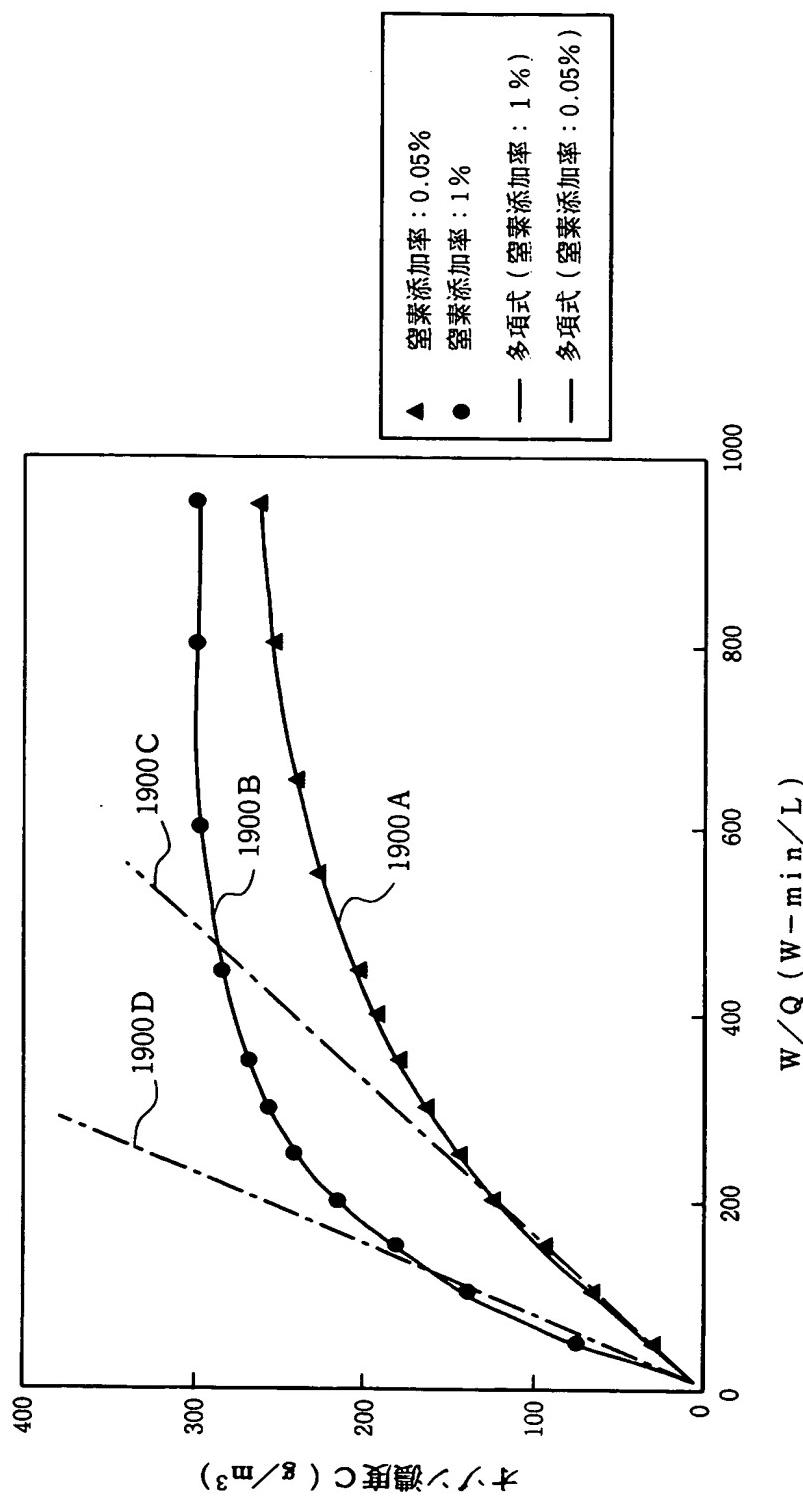
【図25】



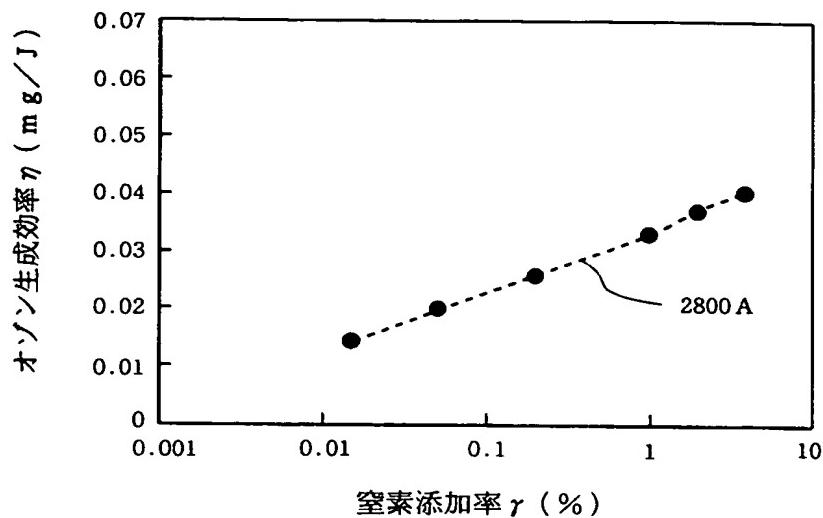
【図26】



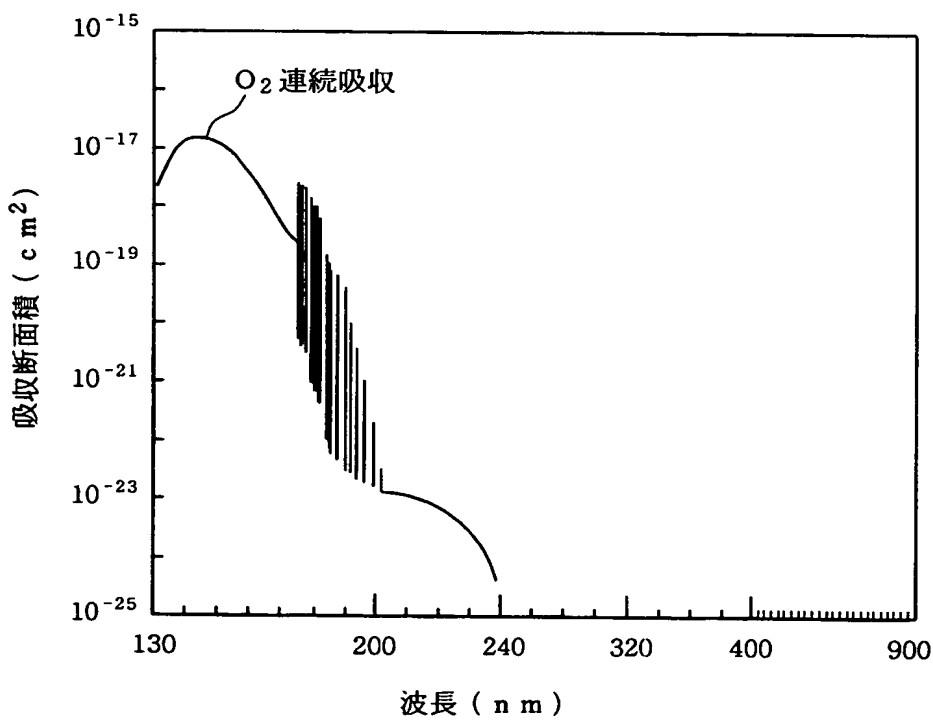
【図27】



【図28】



【図29】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】オゾン発生効率を的確に向上する。

【解決手段】放電により酸素ガスに所定の処理を施してオゾンを発生させるオゾン発生装置において、酸素ガスを第1原料ガスとして供給する第1原料ガス供給手段と、酸化化合物ガスを第2原料ガスとして供給する第2原料ガス供給手段とを有し、上記酸素ガスと上記酸化化合物ガスの存在のもとで、放電によって励起され発生する励起光により、上記酸化化合物ガスを解離、又は上記酸化化合物ガスが励起されることによる上記酸素ガスの解離促進作用によって、オゾンを生成する。

【選択図】図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-341403
受付番号	50301621569
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成 15 年 10 月 3 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000006013
【住所又は居所】	東京都千代田区丸の内二丁目 2 番 3 号
【氏名又は名称】	三菱電機株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100073759
【住所又は居所】	兵庫県伊丹市稻野町 4 丁目 41 番地 ユニティ稻野 202 ぱるも特許事務所
【氏名又は名称】	大岩 増雄
【選任した代理人】	
【識別番号】	100093562
【住所又は居所】	兵庫県伊丹市西台 1 丁目 6 番 13 号 伊丹コアビル ぱるも特許事務所
【氏名又は名称】	児玉 俊英
【選任した代理人】	
【識別番号】	100088199
【住所又は居所】	千葉県浦安市高洲 15 番地 4 潮音の街 7-305 号 ぱるも特許事務所竹中ブランチ
【氏名又は名称】	竹中 岳生
【選任した代理人】	
【識別番号】	100094916
【住所又は居所】	神戸市中央区元町通 4 丁目 6 番 21 号 サニービル ぱるも特許事務所
【氏名又は名称】	村上 啓吾

特願 2003-341403

出願人履歴情報

識別番号 [000006013]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号
氏名 三菱電機株式会社